

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283910  
(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.CI. H01L 21/027  
G03F 7/40  
H01L 21/3065

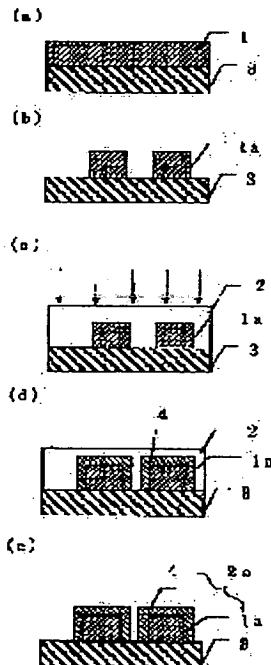
(21)Application number : 10-087282 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
(22)Date of filing : 31.03.1998 (72)Inventor : YASUDA NAOKI  
TOYOSHIMA TOSHIYUKI  
ISHIBASHI TAKEO  
KATAYAMA KEIICHI

## (54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for a semiconductor provided with a clean resist pattern with a superior pattern shape for exceeding the limit, although micronization is limited by a wavelength in the formation of the resist pattern through exposure.

**SOLUTION:** In this manufacturing method, a first resist pattern 1a, containing a material for generating acid by the exposure, is covered with second resist 2-containing resin which is soluble in an organic solvent to be bridge by the acid. Then, by forming a bridge layer 4 in the first resist pattern 1a by the exposure and performing development by the organic solvent, a second resist pattern 2a which is thicker than the first resist pattern 1a is formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The process which forms the 1st resist pattern on a semi-conductor substrate, and the process which forms the 2nd resist which does not dissolve the 1st resist pattern of the above on this 1st resist pattern, but causes crosslinking reaction with an acid, The process which forms a bridge formation layer in the resist interface part of the above 2nd which touches the 1st resist pattern of the above by supply of an acid, The process which develops negatives with the developer of an organic solvent system in which the part of the 2nd resist of the above non-constructing a bridge is dissolved without dissolving the 1st resist pattern of the above, and forms the 2nd resist pattern, It has the process which etches the above-mentioned semi-conductor substrate by using this 2nd resist pattern as a mask. The manufacture approach of the semiconductor device using what contains meltable resin to the organic solvent over which a bridge is constructed by resin melttable to the organic solvent which constructs a bridge with an acid as a resist ingredient of the above 2nd, or the organic solvent by this cross linking agent under existence of a meltable cross linking agent and an acid.

[Claim 2] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by heat-treating the 1st resist pattern before forming the 2nd resist on the 1st resist pattern.

[Claim 3] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 or 2 characterized by the 2nd resist ingredient containing a plasticizer or a surfactant.

[Claim 4] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 to 3 characterized by meltable resin containing silicone system resin to an organic solvent.

[Claim 5] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 to 4 characterized by the bridge formation part of resin melttable to an organic solvent being an unsaturated bond or a hydroxyl group.

[Claim 6] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 5 characterized by adjusting the reactivity of a bridge formation part, and an amount.

[Claim 7] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 or 2 characterized by for the developer of an organic solvent system mixing the 2nd good solvent and poor solvent of a resist ingredient, and adjusting the mixing ratio.

[Claim 8] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 7 which good solvents are organic system polar solvents, and a poor solvent is water, and is characterized by adjusting the addition of water.

[Claim 9] The semiconductor device characterized by manufacturing by the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 to 8.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** In a semi-conductor process, this invention relates to the semiconductor device which used the ingredient for detailed patterning, and its manufacture approach, in order to reduce the separation size or hole opening size of a pattern, in case resist Bataan is formed.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Wiring and separation width of face which are required of a manufacture process are dramatically made detailed with high integration of a semiconductor device. Generally, formation of a detailed pattern is performed by the approach of etching the various thin films of a substrate by using as a mask resist Bataan which formed resist Bataan with the photolithography technique and was formed after that.

**[0003]** Therefore, in detailed pattern formation, a photolithography technique becomes very important. The photolithography technique consists of resist spreading, mask alignment, exposure, and development, and the limitation has produced it from constraint of exposure wavelength in detailed-ization to detailed-izing.

**[0004]** Therefore, as the formation approach of the detailed resist pattern exceeding the limitation of the photolithography technique by the conventional exposure, the technique of a publication-number No. 250379 [ six to ] official report, a publication-number No. 134422 [ seven to ] official report, etc. is proposed, and such technique uses the counter diffusion of the resinous principle of the 1st resist and the 2nd resist. However, the meltable photoresist ingredient is used for the organic solvent in which is made to dissolve the 1st resist as the 2nd resist, and it deals, and there is a problem into which the 1st resist pattern is made to transform.

**[0005]** Moreover, the art which exfoliates the 2nd resist exposes the 2nd resist, generates an acid, and is carrying out dissolution clearance of the 2nd resist using the developers (an alkaline developer or xylenes, such as a tetramethylammonium hydrate water solution etc.) in which are made to dissolve the 2nd resist and it deals. However, it may solubilize by exposing also to the 1st resist which is a substrate at the time of exposure of the 2nd resist. Since the 1st solubilized resist becomes meltable to the solution in which is made to dissolve the 2nd resist and it deals, its possibility that the 1st resist will be dissolved at the time of dissolution clearance of the 2nd resist is high, and its process margin is small.

**[0006]** Moreover, when the polyvinyl alcohol of a publication is used for a publication-number No. 250379 [ six to ] official report as the 2nd resist, in order to develop negatives only with that the effectiveness is small, that the pattern configuration after processing is bad, and water, sufficient washing is not performed, but development residue, such as silverfish, tends to remain on a pattern, and there is a problem of generating a pattern defect, at the time of etching in degree process.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, formation of detailed resist Bataan which exceeds the limitation of the wavelength with the photolithography technique by the conventional exposure was difficult. Moreover, although the technique of making pattern formation exceeding a wavelength limitation possible is also proposed, some problems remain and it is difficult to apply to actual semi-conductor manufacture. This invention was made in order to solve this technical problem, and it tends to offer the semiconductor device manufactured by the manufacture approach of the semiconductor device by the detailed separation resist pattern formation technique using the ingredient for detailed patterning which realizes detailed separation resist Bataan formation which makes pattern formation exceeding a wavelength limitation possible, and this manufacture approach in detailed-izing of separation Bataan and a hole pattern. Furthermore, the selection width of face of base resin spreads by using a meltable ingredient for an organic solvent.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the 1st semiconductor device concerning this invention The process which forms the 1st resist pattern on a semi-conductor substrate, and the process which forms the 2nd resist which does not dissolve the 1st resist pattern of the above on this 1st resist pattern, but causes crosslinking reaction with an acid, The process which forms a bridge formation layer in the resist interface part of the above 2nd which touches the 1st resist pattern of the above by supply of an acid, The process which develops negatives with the developer of an organic solvent system in which the part of the 2nd resist of the above non-constructing a bridge is dissolved without dissolving the 1st resist pattern of the above, and forms the 2nd resist pattern, It has the process which etches the above-mentioned semi-conductor substrate by using this 2nd resist pattern as a mask. It is an approach using what contains meltable resin to the organic solvent over which a bridge is constructed by resin melttable to the organic solvent which constructs a bridge with an acid as a resist ingredient of the above 2nd, or the organic solvent by this cross linking agent under existence of a meltable cross linking agent and an acid.

[0009] In the manufacture approach of the 1st semiconductor device of the above, the manufacture approach of the 2nd semiconductor device concerning this invention is the approach of heat-treating the 1st resist pattern, before forming the 2nd resist on the 1st resist pattern.

[0010] The manufacture approach of the 3rd semiconductor device concerning this invention is an approach the 2nd resist ingredient contains a plasticizer or a surfactant, in the manufacture approach of the 1st or 2nd semiconductor device of the above.

[0011] The manufacture approach of the 4th semiconductor device concerning this invention is an approach meltable resin contains silicone system resin to an organic solvent, in the above 1st thru/or the manufacture approach of the 3rd one of semiconductor devices.

[0012] The manufacture approach of the 5th semiconductor device concerning this invention is an approach the bridge formation part of resin melttable to an organic solvent is an unsaturated bond or a hydroxyl group, in the above 1st thru/or the manufacture approach of the 4th one of semiconductor devices.

[0013] The manufacture approach of the 6th semiconductor device concerning this invention is an approach of adjusting the reactivity of a bridge formation part, and an amount, in the manufacture approach of the 5th semiconductor device of the above.

[0014] The manufacture approach of the 7th semiconductor device concerning this invention is an approach of the developer of an organic solvent system mixing the 2nd good solvent and poor solvent of a resist ingredient, and adjusting the mixing ratio, in the manufacture approach of the 1st or 2nd semiconductor device of the above.

[0015] In the manufacture approach of the 7th semiconductor device of the above, good solvents are organic system polar solvents, a poor solvent is water, and the manufacture approach of the 8th

semiconductor device concerning this invention is an approach of adjusting the addition of water. [0016] The 1st semiconductor device concerning this invention is manufactured by the above 1st thru/or the manufacture approach of the 8th one of semiconductor devices.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Drawing showing the mask pattern for forming target resist Bataan by which detailed separation was carried out by this invention shows gestalt 1: drawing 1 of operation to (a) – (f) as an example of a mask pattern, namely, (a) -- in the mask pattern 100 of a detailed hole, and (b), the pattern 400 of the remnants of isolation and (e) show the pattern 500 of the remnants of isolation, and, as for the detailed square pattern 200 and (c), (f) shows the pattern 600 of the remnants of isolation, as for the mask pattern 300 of a detailed tooth space, and (d). Drawing 2 and drawing 3 are process-flow drawings for explaining the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[0018] First, the formation approach of the detailed separation resist pattern concerning the gestalt of this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained, referring to drawing 1 –3. As drawing 2 (a) shows, the 1st resist 1 which has the device in which an acid is generated inside by an optical exposure or heat-treatment in the semi-conductor substrate (semi-conductor wafer) 3 is applied (about 0.7–1.0 micrometers in for example, thickness). This 1st resist 1 is applied with a spin coat etc. on a semi-conductor substrate, next gives Puri \*\*-KU (it is heat treatment for about 1 minute at 70–120 degrees C), and evaporates the solvent in the 1st resist.

[0019] Next, in order to form the 1st resist pattern, g line, i line, Deep-UV, a KrF excimer, an ArF excimer, EB (electron ray), or X-ray carries out projection exposure using the mask containing a pattern as shown in drawing 1 using the light source corresponding to the sensibility wavelength of the 1st used resist.

[0020] Either a positive type or negative resist is [ that what is necessary is just a resist using the device which it is not limited and an acidic component generates inside a resist by the exposure of heat-treatment or light / that what is necessary is just the resist which generating of an acid produces by the exposure of a KrF excimer, an ArF excimer, EB (electron ray), or X-ray ] OK as especially the 1st resist used here. For example, as the 1st resist, the positive resist which consists of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent is mentioned. Furthermore, if it is a resist ingredient using the system of reaction which is possible also for application of the chemistry magnification mold resist using the device in which an acid is generated by exposure, as the 1st resist, and generates an acid by exposure, it will not be limited especially.

[0021] After exposing the 1st resist as mentioned above, the resolution of a resist is raised by developing negatives if needed by performing PEB (exposure afterbaking) (for example, PEB temperature: 50–130 degrees C). Next, negatives are developed using about 0.05 to 3.0 wt% [, such as TMAH (tetramethylammonium hydroxide), ] alkali water bath liquid. Drawing 2 (b) shows the pattern of the 1st resist 1 formed in this way. After performing a development, 60 – 90-second room [ about ] postdeveloping BEKU may be performed with the baking temperature of 60–120 degrees C if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is desirable to combine with the 1st resist or the 2nd resist ingredient to be used, and to set it as suitable temperature. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the general resist process as a process, if the point of using the 1st resist 1 which generates an acid is set aside.

[0022] As mentioned above, the 2nd resist ingredient which constructs a bridge by existence of an acid in pattern 1a of drawing 2 (b) as shown in drawing 2 (c) after formation is dissolved in the solvent which does not dissolve the 1st resist 1, and it applies to 1st resist pattern 1a on the semi-conductor substrate 3. If spreading to homogeneity is possible for the method of application of the 2nd resist ingredient on 1st resist pattern 1a, it can also be applied by not being limited

especially and immersed into spreading by the spray, or the 2nd resist solution (dipping). Next, as shown in drawing 2 (d) after spreading of the 2nd resist 2, this is prebaked if needed (for example, 85 degrees C, about 60 seconds), and the 2nd resist layer 2 is formed.

[0023] Next, as shown in drawing 2 (e), the semi-conductor substrate 3 is heat-treated (mixing BEKU: write it as MB 60–130 degrees C and the following), the acid from the 1st resist pattern 1a is diffused, it supplies into the 2nd resist 2, and crosslinking reaction is generated in the interface of the 2nd resist 2 and 1st resist pattern 1a. The bridge formation layer 4 which carried out crosslinking reaction so that 1st resist pattern 1a might be covered with this MB is formed into the 2nd resist 2. What is necessary is for MB temperature / time amount in this case to be 60–130 degree-C/60–120sec(s), and just to set it as the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need. Moreover, by carrying out [above-mentioned] heating and adjusting the time amount (MB time amount) which constructs a bridge, it is also possible to control the thickness of a bridge formation layer, and it is the technique in which a reaction controllability is dramatically high.

[0024] Next, development exfoliation of the 2nd resist 2 which is not constructing a bridge is carried out without dissolving the 1st resist pattern using a developer, as shown in drawing 2 (f). It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of a cutback or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0025] In the above, by the manufacture approach explained with reference to drawing 2, after forming the 2nd resist layer on the 1st resist pattern, the technique of generating the acid which diffuses an acid to the 2nd resist out of 1st resist pattern 1a by suitable heat-treatment was explained. It is possible by choosing a suitable reactant high ingredient as the 2nd resist, and performing suitable heat-treatment (for example, 85 degrees C – 150 degrees C) to obtain the resist pattern to which the interface of resists produced crosslinking reaction and the area of a cutback or an isolated remnants pattern was expanded without the exposure for acid generating for a hole bore or separation width of face by diffusion of the acid which exists all over the 1st resist Bataan.

[0026] The various thin films of a substrate are etched by using as a mask the detailed separation resist pattern formed on 1st resist pattern 1a as mentioned above, a detailed tooth space or a detailed hole is formed in a substrate thin film, and a semiconductor device is manufactured.

[0027] Next, instead of heat-treatment, an acid is generated by exposure in advance of heat-treatment, and how to diffuse is explained. Drawing 3 is process-flow drawing for explaining the formation approach of the detailed resist pattern in this case. First, since drawing 3 (a) and (b) are the same as that of drawing 2 (a) and (b), they omit explanation.

[0028] After forming the 2nd resist layer as mentioned above, as shown in drawing 3 (c), a semi-conductor substrate is again exposed completely by g line or i line of Hg lamp, and an acid is generated in the 1st resist. What is necessary is the light source used for the exposure at this time to be possible also for using Hg lamp, a KrF excimer, an ArF excimer, etc., and not to be limited by exposure especially if generating of an acid is possible for it, and just to expose it using the light source and light exposure according to the sensitization wavelength of the 1st used resist according to the sensitization wavelength of the 1st resist. In addition, applying them, the case where reactivity is comparatively low, when the thickness of the bridge formation layer, for which it needs is comparatively thick, or when the 1st resist and 2nd resist to apply want to form a bridge formation layer selectively carries out \*\* better [ of the exposure process which generates an acid component in the 1st resist pattern ], and \*\* is not limited especially and should just use it suitably.

[0029] Thus, it exposes after spreading of the 2nd resist and an acid is generated in the 1st resist, and by adjustment of light exposure, since the amount of the acid generated in the 1st resist 1 in order to expose the 1st resist 1 in the condition of having been covered with the 2nd resist 2 is controllable in the large range to accuracy, the thickness of the reaction layer 4 can control it with a

sufficient precision by the example of drawing 3.

[0030] As mentioned above, the various thin films of a substrate can be etched by the ability using the formed detailed separation resist pattern as a mask, a detailed tooth space or a detailed hole can be formed in a substrate thin film, and a semiconductor device can be manufactured.

[0031] Although the above example explained how to form a detailed resist pattern all over the semi-conductor substrate 3, how to form a detailed resist pattern selectively only in the request field of the semi-conductor substrate 3 next is explained. Drawing 4 is process-flow drawing of the manufacture approach in this case.

[0032] That is, it is also possible to expose selectively only into a required predetermined part besides exposing the semi-conductor substrate 3 which formed the 2nd resist on the 1st resist pattern as shown in drawing 4, and it is possible to distinguish the field over which the 2nd resist constructs a bridge by the interface with the 1st resist pattern, and the field which does not construct a bridge in this case. Thus, by using a suitable exposure mask, it can expose selectively on a semi-conductor substrate, a part for an exposure part and an unexposed part can be distinguished, and the 2nd resist pattern can form the field which constructs a bridge in a boundary part with the 1st resist pattern, and the field which does not construct a bridge. Thereby, the different detailed hole or different detailed tooth space of a dimension on the same semi-conductor substrate can be formed.

[0033] The process of drawing 4 (a) and (b) is the same as the process of drawing 3 (a) and (b). As shown in drawing 4 (b), after forming the layer of the 2nd resist 2, as shown in drawing 4 (c), it shades with a gobo 5, some semi-conductor substrates 3 are again exposed to the selected field, and an acid is generated in 1st resist pattern 1a. This forms the bridge formation layer 4 in the interface of the 2nd resist 2 which touches 1st resist pattern 1a in the exposed part, as shown in drawing 4 (d).

[0034] Next, the resist ingredient of the above 2nd is explained. What contains meltable resin to the independent class of resin (resin of cross-linking) meltable to the organic solvent which has an unsaturated bond or a hydroxyl group and constructs a bridge with an acid as 2nd resist ingredient, or two kinds or more of mixture, and the organic solvent over which a bridge is constructed by the organic solvent by this cross linking agent under existence of a meltable cross linking agent and an acid is used as a solution which dissolved in the solvent. Although the above-mentioned cross-linking resin can also be used for the resin over which a bridge is constructed by the above-mentioned cross linking agent, it is easy to be resin over which it is not limited to it but a bridge is constructed by the cross linking agent under existence of an acid. Moreover, the above-mentioned solution is formed as the formation approach of the 2nd resist by immersion or spray spreading in revolution spreading or the above-mentioned solution. When using the mixture of resin as the 2nd resist, those ingredient presentations are not limited by the 1st resist ingredient or set-up reaction condition etc. to apply that what is necessary is just to especially set up the optimal presentation.

[0035] That is, it will not be limited especially if it is the ingredient which is meltable to the solvent which does not dissolve 1st resist pattern 1a as for the ingredient applied to the 2nd resist, and produces crosslinking reaction under existence of an acid component. Moreover, the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid includes the case where resist material itself is a cross-linking compound, and the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid includes further the case where the compound as resist material and the cross-linking compound as a cross linking agent are mixed.

[0036] As meltable resin, to the above-mentioned organic solvent, polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, A polyvinyl pyrrolidone, unsaturated polyester, polyvinyl alcohol, Polyethyleneimine, a polymethyl methacrylate, a styrene-maleic-anhydride copolymer, Acrylic resin, polyimide, a polyvinyl

amine, the poly allylamine, Oxazoline radical content resin, urethane resin, phenol resin, cellulose resin, Sulfonamide resin, maleic resin, vinyl resin, an epoxy resin, Silicone system resin, partial saturation organopolysiloxane, partial saturation ORGANO PORISHIRU sesquioxane, melamine resin, a urea-resin, an alkyd resin, and a sulfonamide are mentioned, and one of them or two kinds or more of mixture or its salt is used. These resin is good anything, if it can apply to homogeneity on a substrate by the polymer or oligomer which has the reactive site which is not limited above and promotes crosslinking reaction, i.e., an unsaturated bond, and a hydroxyl group. As the above-mentioned resin, dry etching resistance can be raised by combining silicone system resin.

[0037] You may use as one kind of the above-mentioned resin, or two kinds or more of mixture, and the resin used for the 2nd resist ingredient can be suitably adjusted by reacting weight with a substrate resist, a reaction condition, etc. It is the object which raises the solubility to a solvent, and you may use by making these resin into salts, such as a hydrochloride. It is also possible for the crosslinking reaction under the acidic component of the above-mentioned resin not to arise, or to mix and use a cross linking agent for these resin further especially, in being low.

[0038] Moreover, a cross linking agent meltable to the above-mentioned organic solvent constructs a bridge in resin by heat treatment or optical exposure under existence of an acid. It is the thing which may make an organic solvent insolubilize the resin. For example, a guanidine system, The organic accelerator of a thiazole system, a thiuram system, and a JICHIOI carbamate system, A melamine derivative, a urea derivative, benzoguanamine, glycoluryl, It is characterized by using one kind or two kinds or more of mixture, the monomer of isocyanate, polyfunctional epoxy, polyfunctional acrylic resin, polyfunctional urethane, and polyfunctional silicone system resin, or its oligomer. A cross linking agent meltable to these organic solvents is not limited above, does not mix with the 1st resist, and if it does not make it dissolve and can carry out bridge formation hardening of the resist by supply of an acid, it is good anything.

[0039] Moreover, it is characterized by using one sort or two sorts or more of mixed solvents which the solvent which exfoliates the solvent used for the 2nd resist ingredient and the 2nd resist of the above (development) dissolves the resin and the cross linking agent to constitute enough, and do not dissolve the 1st resist of the above. As a solvent, they are an alcoholic system, a ketone system, an ether system, an ester system, a halogenated hydrocarbon system, benzenoid, alkoxy benzenoid, an annular ketone system, etc. For example, toluene, a xylene, methoxybenzene, ethoxy benzene, Benzene, a pyridine, a cyclohexane, dioxane, a methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, an acetone, acetic-acid t-butyl, acetic-acid n-butyl, Ethyl acetate, a tetrahydrofuran, diethylether, isopropyl ether, Methyl-cellosolve, ethylcellosolve, N-methyl pyrrolidone, N, and N'-dimethylformamide, Ethanol, a methanol, isopropanol, butyl alcohol, Ethylene glycol, ethylbenzene, diethylbenzene, n-butyl ether, N-hexane, n-heptane, methoxybenzene, ethoxy benzene, A phenetole, a veratrole, gamma-butyrolactone, chloroform, etc. are mentioned. What is necessary is just to mix the 2nd good solvent and poor solvent of a resist ingredient according to the solubility of the ingredient used for the 2nd resist in that those solvents are independent or the range which does not dissolve the 1st resist pattern.

[0040] In this invention, it is important to control the crosslinking reaction of the 1st resist and the 2nd resist, and to control the thickness of the bridge formation layer formed on the 1st resist pattern. As for control of crosslinking reaction, it is desirable to optimize according to the reactivity of the 1st resist and the 2nd resist which apply this invention, the configuration of the 1st resist pattern, the thickness of the crosslinking reaction layer to need, etc.

[0041] Control of the crosslinking reaction of the 1st resist and the 2nd resist has the technique by adjustment of process conditions, and the technique of adjusting the presentation of the 2nd resist ingredient. The technique of mixing the suitable cross linking agent for (3) (4) which mixes two or more kinds of suitable resin, and adjusts the mixing ratio resin, and adjusting the mixing ratio as the

process control technique of crosslinking reaction, from the field of the ingredient presentation used for the 2nd resist which adjusts (2) mixing BEKU ( MB ) temperature which adjusts the light exposure to the (1) 1st resist pattern, and the processing time, is effective.

[0042] reactivity with the 1st resist ingredient which does not opt for control of such crosslinking reaction unitary, and carries out (1) application, the configuration of the (2) 1st resist pattern, thickness, the thickness of the cross linking agent layer to (3) need, and (4) -- it is necessary to take into consideration and determine conditions with various usable exposure conditions or MB conditions, (5) spreading conditions, etc. [ however, ] When, especially as for the reactivity of the 1st resist and the 2nd resist, the presentation of the 1st resist ingredient shows being influenced, therefore it applies this invention actually, it is desirable to take into consideration the factor mentioned above and to optimize the 2nd resist ingredient constituent. Therefore, especially the class and its presentation ratio of the ingredient used for the 2nd resist are not limited, and are optimized and used according to the class of ingredient to be used, heat treatment conditions, etc.

[0043] Moreover, although this invention forms a detailed separation resist pattern on the semi-conductor substrate 3 as mentioned above, according to the manufacture process of a semiconductor device, this may be formed on insulating layers, such as a silicone oxide film, and may be formed on conductive layers, such as polysilicon contest film. Especially this invention is not restrained by the substrate film, if it is on the base material which can form a resist pattern, in which case, will be applicable and will be formed on a base material as occasion demands.

[0044] Moreover, in this invention, before forming the 2nd resist film on the 1st resist pattern, the configuration of breadth, the detailed pattern obtained, or a detailed tooth space can also improve the margin of the development conditions of the 2nd resist by heat-treating the 1st resist pattern and controlling the solvent resistance over the 2nd solvent and developer of a resist. The heat treatment temperature of the 1st resist pattern is good to be the range of 60 degrees C – 150 degrees C, for example, to process by the time amount for 30 seconds – 300 seconds on a hot plate especially, that what is necessary is just below the pyrolysis temperature of the resist to be used.

[0045] moreover, the thing included in an organic solvent by the concentration not more than 20wt% for the purpose of giving flexibility and elasticity to the 2nd resist ingredient in this invention by using one kind or two kinds or more of mixture of a meltable plasticizer as an additive -- things are desirable. For example, phthalic ester systems, such as dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, or butyl benzyl phthalate, Phosphoric ester systems, such as tributyl phosphate ester, a TORIFOSU photograph, or tricresyl phosphate, Fatty-acid-ester systems, such as butyl triricinolate, dibutyl succinate, or RISHIRU acid methyl acetyl, Butyl phthalyl butyl glycolate, triethylene glycol, diethyl butyrate, A polyethylene glycol, ethylene glycol, a glycerol, propylene glycol, 3-methylene pentane – Glycol derivatives, such as 1, 3, and 5-triol or a triethylene glycol JIBUCHI rate, Although sebacate systems, such as dibutyl sebacate or dioctyl sebacate, epoxidized soybean oil, castor oil or chlorinated paraffin, etc. is mentioned, it is required for the 2nd resist ingredient besides the above for there to be compatibility.

[0046] Moreover, in this invention, it is desirable to contain in an organic solvent by the concentration not more than 20wt% by using one kind or two kinds or more of mixture of a meltable (oil solubility) surfactant as an additive as an object used as the 2nd resist ingredient on a membrane formation disposition. An oil solubility surface active agent needs to dissolve in the organic solvent used for the 2nd resist. If homogeneity can be made to form the 2nd resist on a substrate by little addition An anionic surface active agent, a cationic surface active agent, a nonionic surfactant, Any of an amphoteric surface active agent or a fluoroochemical surfactant are sufficient. For example, a lecithin derivative, propylene glycol fatty acid ester, A glycerine fatty acid ester, polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, Polyglyceryl fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester,

polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkylphenol, a polyoxyethylene alkylphenyl formaldehyde condensate, Polyoxyethylene castor oil or hydrogenated castor oil, a polyoxyethylene sterol, or a hydrogenation sterol, Polyethylene glycol fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene lanolin or lanolin alcohol or an yellow-bees-wax derivative, Polyoxyethylene alkylamine or a fatty-acid amide, a polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric acid, or phosphate, Alkyl ether carboxylate, alkyl phosphate and polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, Alkylbenzene sulfonates, a sulfonate, quarternary ammonium salt, Alkyl pyridinium salt, an acetic-acid betaine mold amphoteric surface active agent, an imidazoline mold amphoteric surface active agent, The block polymerization type non-ion system surfactant of ethyleneoxide and propylene oxide, A perfluoroalkyl sulfonate, perfluoroalkyl carboxylate, perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol, the 4th ammonium iodide of perfluoroalkyl, or fluorination alkyl ester is mentioned.

[0047] Moreover, in this invention, dry etching resistance can be raised by combining silicone system resin with the organic solvent used for the 2nd resist of the above as a meltable resin constituent.

[0048] Moreover, in this invention, reacting weight with the 1st resist is controllable by adjusting the reactivity of the bridge formation part of meltable resin, and the amount of installation to the organic solvent used for the 2nd resist.

[0049] Moreover, in this invention, by the developer of the above-mentioned organic solvent system mixing the 2nd good solvent and poor solvent of a resist ingredient, and adjusting the mixing ratio, fine adjustment of a development rate is attained and controls the degree of cutback-izing of the taper angle after development, resist pattern separation size, or hole opening size.

[0050] For example, the addition of water is adjusted, using water as a poor solvent, using organic system polar solvents as a good solvent.

[0051] Moreover, the semiconductor fabrication machines and equipment of this invention are manufactured by the manufacture approach of the semiconductor device each above.

[0052] Gestalt 2. drawing 5 of operation is process-flow drawing for explaining the detailed separation resist Bataan formation approach of the gestalt 2 operation of this invention. With reference to drawing 1 and drawing 5, the formation approach of detailed separation resist Bataan of the gestalt 2 this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained.

[0053] As shown in drawing 5 (a), the 1st resist 11 which contains some acid inside is applied to the semi-conductor substrate 3. The 1st resist carries out projection exposure using the mask which constructs a pattern like drawing 1 using g line or i line of Hg lamp, after prebaking (it is heat treatment for about 1 minute at 60–150 degrees C) (it is omitting in drawing 5). Then, after heat-treating by PEB (10–150 degrees C) and raising the resolution of a resist if needed, negatives are developed using about 2.0% dilution water bath liquid of TMAH (tetramethylammonium hydroxide).

[0054] Then, postdeveloping BEKU may be performed if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is necessary to set it as suitable temperature. Drawing 5 (b) shows the pattern 11 of the 1st resist formed in this way. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the conventional resist process as a process, if the point of using the resist 11 containing an acid is set aside.

[0055] Next, as shown in drawing 5 (c) after the pattern formation of drawing 5 (b), the 2nd resist 12 melted by the solvent which does not dissolve the 1st resist 11 is applied including the cross-linking ghost which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate (wafer) 3. The same ingredient as the configuration stated with the gestalt 1 of operation is used for the solvent used here. Next, this is prebaked after spreading of the 2nd resist 12 if needed. Since this

heat treatment influences a next mixing reaction, it is desirable to set it as suitable temperature. [0056] Next, the semi-conductor substrate 3 is heat-treated (60–150 degrees C), and crosslinking reaction is made to cause near the interface with the 1st resist of the 2nd resist 12 by supply of the acid from some acid contained in the 1st resist 11, as shown in drawing 5 (d). The bridge formation layer 14 which caused crosslinking reaction by this so that the 1st resist 11 might be covered is formed into the 2nd resist 12.

[0057] Next, development exfoliation of the 2nd resist 12 which is not constructing a bridge is carried out without dissolving the 1st resist pattern using a developer, as shown in drawing 5 (e). It becomes possible to obtain the resist pattern which reduced a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0058] As mentioned above, the 1st resist 11 in the gestalt 2 of this operation does not have the need of generating an acid by exposure, and it diffuses that acid by heat treatment, and he is trying to make it to be adjusted so that an acid may be included in resist film 11 the very thing, and construct a bridge. As an acid included in this 1st resist, although the low-molecular acid of a carboxylic-acid system etc. is suitable, if mixing in a resist solution is possible, especially definition will not be carried out.

[0059] In addition, the ingredient of the reverse poor 1st resist and the ingredient of the 2nd resist can be used also in the gestalt 2 of this operation, respectively by \*\*\*\* 1 of operation. Moreover, it is the same as that of the gestalt 1 of the operation described previously to form this detailed separation resist pattern 2a on various kinds of semi-conductor substrates, and to form [ hole / a detailed separation tooth space or / detailed ] it on a semi-conductor substrate, using this as a mask.

[0060] Gestalt 3. drawing 6 of operation is process-flow drawing for explaining the formation approach of the detailed separation resist pattern of the gestalt 3 operation of this invention. With reference to drawing 1 and drawing 6, the formation approach of the detailed division resist pattern of the gestalt 3 this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained.

[0061] First, as shown in drawing 6 (a), the 1st resist 21 is applied to the semi-conductor substrate 3. After prebaking to the 1st resist (it is heat treatment for about 1 minute at 60–150 degrees C), projection exposure is carried out using the mask containing a pattern like drawing 1 using g line or i line of Hg lamp, corresponding to the sensitization wavelength of the 1st resist (it omits drawing 6). After it heat-treats by PEB (10–150 degrees C) and a photoresist carries out improvement in resolution if needed, negatives are developed using about 2.0% dilution water solution of TMAH (tetramethylammonium hydroxide). Drawing 6 (b) shows pattern 21a of the 1st resist formed in this way.

[0062] Then, postdeveloping BEKU may be performed if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is necessary to set it as suitable temperature. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the conventional resist process as a process.

[0063] As shown in drawing 6 (c) after the pattern formation of drawing 6 (b), immersion processing of the semi-conductor substrate (wafer) 3 is carried out with an acidic solution. The art is good in the method of the usual paddle development. Moreover, you may carry out by the vapor rise (blasting) of an acidic solution. Moreover, any of an organic acid and an inorganic acid are sufficient as the acidic solution in this case. Specifically, a low-concentration acetic acid is mentioned as a suitable example. In this process, an acid sinks in near the interface of 1st resist pattern 21a, and the film containing an acid is formed. Then, a rinse is carried out using pure water if needed.

[0064] Then, as shown in drawing 6 (e), the 2nd resist 22 melted by the solvent which does not dissolve the 1st resist 21 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on 1st resist pattern 21a. The 2nd resist material used here and its solvent

can use the same ingredient as the configuration stated with the gestalt 1 of operation. Next, the 2nd resist 22 is prebaked after spreading of the 2nd resist if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is set as suitable temperature.

[0065] Next, the semi-conductor substrate 3 is heat-treated (60–150 degrees C), mixing BEKU is performed, and crosslinking reaction is made to cause near the interface with the 1st resist of the 2nd resist 22 by supply of the acid from the 1st resist 21a, as shown in drawing 6 (f). The bridge formation layer 4 which caused crosslinking reaction by this so that the 1st resist 21 might be covered is formed into the 2nd resist 22.

[0066] Next, development exfoliation of the 2nd resist 22 which is not constructing a bridge is carried out without dissolving the 1st resist pattern using a developer, as shown in drawing 6 (g). It becomes possible to obtain the resist pattern which reduced a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0067] As mentioned above, before not needing the process which generates an acid for the 1st resist but forming the 2nd resist on the 1st resist by exposure processing, surface treatment with an acid liquid is performed, an acid is diffused by heat treatment, and it is made to construct a bridge according to the gestalt 3 of this operation.

[0068] In the gestalt 3 of this operation as the 1st resist 21 Novolak resin, a positive resist which consists of naphthoquinonediazide system sensitization agents used with the gestalt 1 of operation are mentioned. Further as the 1st resist If it is a resist ingredient using the system of reaction which is possible also for application of the chemistry magnification mold resist using the device in which an acid is generated by exposure, and generates an acid by exposure Especially the resist ingredient of others which it is not limited and were stated with the gestalt 1 of operation and the ingredient of the 2nd resist are applicable also in the gestalt 3 of this operation, respectively.

[0069] Moreover, it is the same as that of the gestalten 1 and 2 of the operation described previously to form detailed separation resist pattern 22a which carried out in this way and was formed on various kinds of semi-conductor substrates, to form a detailed separation tooth space or a detailed detailed hole etc. on a semi-conductor substrate by making this into a mask, and to manufacture a semiconductor device.

[0070]

[Example] As the example 1. 1st resist, it consisted of novolak resin and naphthoquinonediazide and the resist pattern was formed using i line resist using 2-heptanone as a solvent. First, the above-mentioned resist was dropped on Si wafer, after carrying out revolution spreading, it prebaked in 80 degrees C / 70 seconds, the solvent in a resist was evaporated, and the 1st resist was formed by about 0.8 micrometers of thickness. Next, the 1st resist was exposed as an exposure mask using the mask as shown in drawing 1, using i line cutback projection aligner as an aligner. Next, PEB processing was performed in 115 degrees C / 90 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (NMD3: TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make), and the resist pattern with separation size as shown in drawing 7 was obtained.

[0071] As the example 2. 1st resist, it consisted of novolak resin and naphthoquinonediazide and the resist pattern was formed using i line resist using ethyl lactate and propylene glycol monoethyl acetate as a solvent. First, the above-mentioned resist was formed so that it might become about 1.0 micrometers of thickness by dropping and revolution spreading on Si wafer. Next, it prebaked in 90 degrees C / 70 seconds, and the solvent in a resist was dried. Then, it exposed using the mask as shown in drawing 1 using the stepper by NIKON CORP. Next, PEB processing was performed in 115 degrees C / 90 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (NMD3: Tokyo adaptation shrine make), and each resist pattern with separation size as shown in drawing 8 was obtained.

[0072] The resist pattern was formed using a chemistry magnification mold excimer resist (Tokyo

adaptation shrine make) as the example 3. 1st resist. First, the above-mentioned resist was formed so that it might become about 0.85 micrometers of thickness by dropping and revolution spreading on Si wafer. Next, it prebaked in 90 degrees C / 70 seconds, and the solvent in a resist was dried. Then, it exposed using the mask as shown in drawing 1 using the KrF excimer cutback projection aligner. Next, PEB processing was performed in 110 degrees C / 70 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (NMD-W: Tokyo adaptation shrine make), and each resist pattern with separation size as shown in drawing 9 R> 9 was obtained.

[0073] Chemistry magnification mold resist which consists of t-Boc-ized polyhydroxy styrene and an acid generator as the example 4. 1st resist It used and the resist pattern was formed. First, the above-mentioned resist was formed so that it might become about 0.60 micrometers of thickness by dropping and revolution spreading on Si wafer. Next, BEKU was performed in 115 degrees C / 120 seconds, and the solvent in a resist was dried. Then, after carrying out revolution spreading of the (S pay sir ESP-100:Showa Denko K.K. make) similarly as antistatic film on this resist, BEKU was performed in 90 degrees C / 90 seconds. Next, it draws by 16.4microC/cm<sup>2</sup> using EB drawing equipment. Next, after performing PEB in 80 degrees C / 120 seconds, the resist pattern was developed using the TMAH alkali developer (NMD-W: Tokyo adaptation shrine make) which uses pure water, and exfoliates and continues the antistatic film. Consequently, each about 0.24-micrometer EB resist pattern as shown in drawing 10 was obtained.

[0074] Next, the example about the 2nd resist ingredient is explained.

[0075] example 5. -- ethylene glycol 380g and ethanol 95g were added to 25g of polyvinyl-acetal resin, churning mixing was carried out at the room temperature for 6 hours, using 1L measuring flask as 2nd resist ingredient, and the 5wt% solution of polyvinyl-acetal resin was obtained.

[0076] example 6. -- xylene 475g was added to polyvinyl methyl silsesquioxane 25g, the mixed dissolution was carried out with the wave rotary bottom of room temperature all night, using 1L \*\*\*\* as 2nd resist ingredient, and the 5wt% solution of polyvinyl methyl silsesquioxane was obtained.

[0077] example 7. -- using 1L measuring flask as 2nd resist ingredient, churning mixing of methoxy methylene melamine 100g and the methanol 900g was carried out at the room temperature for 6 hours, and the about 10 wt(s)% methoxy methylene melamine solution was obtained.

[0078] example 8. -- as the 2nd resist ingredient -- 1L measuring flask -- using -- the inside of 100g of methoxy (N-methoxymethyl) ethylene ureas, 100g of hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene ureas, and 100g of N-methoxymethyl ureas -- respectively -- ethanol 750g and isopropanol 50g Churning mixing was carried out at the room temperature for 8 hours, and the about 10 wt(s)% ethylene urea solution was obtained, respectively.

[0079] example 9. -- churning mixing of the 160g [ of polyvinyl-acetal solutions obtained in the example 5 ], 20g [ of methoxy methylol melamine solutions obtained in the example 7 ], and isopropanol 20g was carried out at the room temperature as 2nd resist ingredient for 6 hours, and resin and the mixed solution of a cross linking agent were obtained.

[0080] As 2nd resist ingredient, in example 10. 180g of polyvinyl-acetal solutions obtained in the example 5, 20g of methoxy (N-methoxymethyl) ethylene urea solutions obtained in the example 8, 20g of hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene ureas, and 20g of N-methoxymethyl ureas, churning mixing of the methoxybenzene 20g was carried out at the room temperature for 8 hours, respectively, and resin and the mixed solution of a cross linking agent were obtained.

[0081] example 11. -- each was mixed for 10g, 20g, 30g, and methoxybenzene 20g of 160g of polyvinyl methyl silsesquioxane solutions obtained in the example 6, and the methoxy ethylene urea solution obtained in the example 8 under the room temperature as 2nd resist ingredient for 6 hours. Consequently, the concentration of the methoxy ethylene urea which is a cross linking agent to polyvinyl methyl silsesquioxane resin obtained three kinds of 2nd 27wt% resist solution 20wt% about 11 wt(s)%.

[0082] As the example 12. 2nd resist, to 100g of the polyvinyl methyl silsesquioxane resin solution obtained in the example 6, churning mixing of the 5wt% methoxybenzene solution of polyvinyl siloxane resin was carried out under the room temperature by mixing 0g, 35.3g, and 72.2g for 6 hours, and three kinds of mixed solutions with which the mixing ratios of polyvinyl methyl silsesquioxane resin and polyvinyl siloxane resin differ were obtained.

[0083] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 13. example 2 was formed, the 2nd resist ingredient obtained in the example 12 was prebaked in 90 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Next, mixing BEKU (MB) was performed in 115 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Next, by performing a rinse by the xylene, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 100 degrees C / 90 seconds, after developing negatives using the mixed solvent of methoxybenzene and a xylene, as shown in drawing 11, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern. In this case, it is possible by changing the mixing ratio of resin to control the thickness of the bridge formation layer formed on the 1st resist by changing resin, and changing the amount of mixing of polyvinyl methyl silsesquioxane resin and polyvinyl siloxane resin so that clearly from the table 1 showing change of the resist pattern size after arch forming by it.

[0084]

[A table 1]

混合比 (w t)		レジストパターンサイズ ( $\mu\text{m}$ )		
ポリビニルメチルシリセスキオキサン	ポリビニルシロキサン	ホール	ライン	孤立残し
0	0	0. 403	0. 405	0. 405
0	5	0. 377	0. 379	0. 377
5	3	0. 365	0. 368	0. 367
5	5	0. 343	0. 347	0. 348
5	0	0. 300	0. 305	0. 304

[0085] By forming a bridge formation layer using the resin of this silicone system, dry etching resistance improved about 40 times by the etching rate compared with the bridge formation stratification front.

[0086] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 14. example 1 was formed, considering the resin obtained in the example 5 as 2nd resist ingredient, dropping and after carrying out a spin coat, it prebaked in 90 degrees C / 70 seconds, and the 2nd resist film was formed. Next, complete exposure was performed to the wafer using i line aligner. Furthermore, mixing BEKU (MB) was performed in 135 degrees C / 70 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Next, by developing negatives using ethylene glycol and an ethanol mixed solution, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 120 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11 R> 1, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist hole pattern. When the 1st resist hole pattern size of 0.35 micrometers before forming a bridge formation layer performed complete exposure and about 0.38 micrometers and complete exposure were not performed by this so that clearly from a table 2, it was reducing by about 0.26 micrometers.

[0087]

[A table 2]

サンプル	ホール ( $\mu\text{m}$ )	ライン ( $\mu\text{m}$ )	孤立残し ( $\mu\text{m}$ )
比較品	0. 353	0. 355	0. 355
全面露光無し	0. 327	0. 329	0. 327
全面露光有り	0. 315	0. 318	0. 317

[0088] In this case, by performing complete exposure before MB BEKU, compared with the case where it does not carry out, crosslinking reaction advanced more and the bridge formation layer was thickly formed in the 1st resist front face.

[0089] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 15, example 2 was formed, the mixed solution of the polyvinyl methyl silsesquioxane resin and polyvinyl siloxane resin which were obtained in the example 11, and an ethylene urea was used as the 2nd resist. The 2nd resist ingredient was prebaked in 80 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Next, for 100 degrees C / 90 seconds, for 110 degrees C / 90 seconds, mixing BEKU (MB) was performed on three kinds of conditions for 120 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was performed. Next, the mixing ratio of methoxybenzene/ethanol developed negatives using the mixed solvent of 2/1, 1/1, and 1/2, and carried out development exfoliation of the layer non-contracting a bridge, and by performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern. Consequently, the size of the tooth space in the bore of a hole pattern and line pattern, and isolated remnants pattern of 0.4-micrometer size which were formed in the example 2 is reduced with the resist pattern after the bridge formation stratification, and the amount of cutbacks is increasing while MB temperature becomes high, so that clearly from a table 3.

[0090]

[A table 3]

MB 温度 (°C)	現像液 (メトキシベンゼン/エタノール)	ホール	ライン	孤立残し
実施例 2 (レジストのみ)		0. 39 7	0. 40 1	0. 40 1
100	2 / 1	0. 27 3	0. 31 7	0. 31 2
100	1 / 1	0. 26 3	0. 30 6	0. 30 4
100	1 / 2	0. 23 7	0. 27 9	0. 28 2
110	2 / 1	0. 26 0	0. 30 2	0. 30 0
120	2 / 1	0. 24 9	0. 29 7	0. 28 7

[0091] Furthermore, it was observed that the dissolution of a bridge formation layer becomes slow, and pattern size is also cutback-ized, and the taper angle of the pattern approaches 90 degrees, so that the mixing ratio of the methoxybenzene of a developer was low. This shows that control of crosslinking reaction is possible with a sufficient precision, and that a pattern configuration is further improvable by controlling the temperature of MB, and the presentation of a developer.

[0092] After carrying out the cure of the Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 16. example 3 was formed at 110 degrees C, the polyvinyl-acetal solution obtained in the example 5 and three kinds of mixed solutions with which the concentration of the methoxy ethylene urea which is the polyvinyl-acetal resin solution and cross linking agent which were obtained in the example 10 differs were used as the 2nd resist on the wafer. The 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Next, mixing BEKU (MB) was performed in 65 degrees C / 70 +100 degrees C / per second, and 90 seconds, and crosslinking reaction was performed. Next, by developing negatives using the mixed solvent of methyl cellosolve and ethanol, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 12, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern. Consequently, the bore of the hole pattern of about 0.28-micrometer size formed in the example 3 is reduced as shown in a table 4, and the amount of cutbacks becomes so large that the amount of mixing of a cross linking agent increases so that clearly from a table 4.

[0093]

[A table 4]

メトキメチル尿素の濃度 (wt%)	MB 温度 (°C)	
	110	120
実施例 3	0.281	0.281
0	0.269	0.245
10	0.248	0.225
20	0.223	0.196
28	0.180	0.150

[0094] From this, by adjusting the mixing ratio of an ingredient shows that control of crosslinking reaction is possible with a sufficient precision. Furthermore, since the methyl cellosolve which is usually the good solvent of the 1st resist by putting in heat treatment after the 1st resist pattern formation can be used by the 2nd resist, it turns out that there is effectiveness that this heat treatment lowers the solubility to the organic solvent of the 1st resist.

[0095] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 17. example 3 was formed, the polyvinyl-acetal solution obtained in the example 6, the polyvinyl-acetal resin solution obtained in the example 10, and the mixed solution of the N-methoxymethyl-methoxy ethylene urea mixed solution which is a cross linking agent, a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, and N-methoxymethyl urea were used as the 2nd resist. The 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Next, mixing BEKU (MB) was performed in 70 degrees C / 70 +110 degrees C / per second, and 90 seconds, and crosslinking reaction was performed. Next, by developing negatives using pure water, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 85 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 12 R> 2, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern. Consequently, the bore of the hole pattern of about 0.28-micrometer size formed in the example 3 is reduced, and, as for the amount of cutbacks, a difference is accepted by the difference in the bridge formation radical of a cross linking agent so that clearly from a table 5.

[0096]

[A table 5]

材料	ホールサイズ ( $\mu\text{m}$ )
実施例 3	0. 283
ホリヒニルアセタール樹脂のみ	0. 271
ホリヒニルアセタール樹脂 + N-メキシメチル-メキシメレン尿素	0. 172
ホリヒニルアセタール樹脂 + N-メキシメチル-ヒトキシメレン尿素	0. 243
ホリヒニルアセタール樹脂 + N-メキシメチル-尿素	0. 138

[0097] From this, the difference in the class of ingredient to mix shows that control of crosslinking reaction is possible.

[0098] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 18, example 3 was formed, the polyvinyl-acetal solution obtained in the example 5, and the polyvinyl-acetal resin solution obtained in the example 10 and the methoxy ethylene urea mixed solution which is a cross linking agent were used as the 2nd resist. The 2nd resist ingredient was prebaked in 80 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Next, mixing BEKU for 90 seconds (MB) was performed at predetermined temperature, and crosslinking reaction was performed. Next, by developing negatives using the mixed solvent of ethylene glycol and isopropanol, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 12, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern. Consequently, the resist pattern size of about 0.28 micrometers formed in the example 3 is reduced, and a difference is accepted with the amount of cross linking agents, and reaction temperature so that clearly from a table 6.

[0099]

[A table 6]

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値, $\mu\text{m}$ )	処理後のパターンサイズ ( $\mu\text{m}$ )	
		ミキシング ベーキング温度	
		105°C	115°C
ホリヒニルアセタール + メトキシ尿素 (5wt%)	0. 28	0. 26	0. 21
ホリヒニルアセタール + メトキシ尿素 (10wt%)	0. 28	0. 22	0. 18
ホリヒニルアセタール + ホリヒニルアルコール (10wt%)	0. 28	0. 27	0. 27

[0100] From this, this invention is understood that control of the resist pattern size by crosslinking reaction is possible, also when the chemistry magnification mold resist which generates an acid by optical exposure is used.

[0101] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 19, example 4 was formed, the polyvinyl-acetal water solution obtained in the example 5, and the polyvinyl-acetal resin solution obtained in the example 10 and the methoxy ethylene urea mixed solution which is a cross linking agent were used as the 2nd resist. The 2nd resist ingredient was prebaked in 80 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Next, mixing BEKU (MB) was performed in 105 or 115 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was performed. Next, by developing negatives using the mixed solvent of ethylene glycol, isopropanol, and pure water, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 12, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern. Consequently, the size of the resist pattern of about 0.24-micrometer size formed in the example 4 is reduced, and, as for the amount of cutbacks, a difference is accepted by the difference in a cross linking agent so that clearly from a table 7.

[0102]

[A table 7]

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値、μm)	処理後のパターンサイズ (μm)	
		ミキシング・ペーク温度	
		105°C	115°C
ボリビニルアセタール+メチル尿素 (10wt%)	0.24	0.22	0.19
ボリビニルアセタール+メチル尿素 (20wt%)	0.24	0.19	0.15
ボリビニルアセタール+ボリビニルアルコール (10wt%)	0.24	0.23	0.23

[0103] Also when EB resist of the chemistry magnification mold which consists of t-Boc-ized polyhydroxy styrene and an acid generator is used, control of the resist pattern size by crosslinking reaction is possible for this to this invention.

[0104] On the 1st resist pattern obtained in the example 20, example 2, the electron ray (dose: 80microC/cm<sup>2</sup>) was irradiated selectively. Next, the polyvinyl-acetal resin solution obtained in the example 10 and the methoxy ethylene urea mixing water solution which is a cross linking agent were applied on the resist pattern which irradiated the electron ray as the 2nd resist. Spreading prebaked the 2nd resist ingredient in dropping, the deed which carried out the spin coat, then 70 seconds in 85 degrees C / seconds, formed the 2nd resist film, further, performed mixing BEKU (MB) in 115 degrees C / 90 seconds, and performed crosslinking reaction. By developing negatives by using the mixed solution of ethylene glycol and isopropanol finally, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 105 degrees C / 70 seconds, as shown in drawing 12, the 2nd resist bridge formation layer was selectively formed on the 1st resist pattern. Consequently, about 0.4-micrometer resist pattern formed in the example 2 was reduced in the part which did not irradiate an electron ray, about the part which irradiated the electron ray selectively, crosslinking reaction did not occur and the cutback of hole size was not seen so that clearly from a table 8.

[0105]

[A table 8]

	レジストパターン サイズ	本発明実施後の レジストパターン サイズ
実施例 2	0.402	
実施例 20	電子線照射部分	0.402
実施例 20	電子線未照射部分	0.257

[0106] From this, by the pattern of the part irradiated by irradiating an electron ray selectively after forming a resist pattern, since a reaction does not arise, this invention is understood that size control of an alternative resist pattern is possible.

[0107] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 21, example 2 was formed, revolution spreading of the weak hydrochloric-acid water solution was carried out, and it dried in 100 degrees C / 70 seconds. Then, considering the polyvinyl methyl silsesquioxane which contains the methoxy ethylene urea obtained in the example 11 11% as 2nd resist ingredient, dropping and after carrying out a spin coat, it prebaked in 90 degrees C / 70 seconds, and the 2nd resist film was formed. Next, mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Next, by performing a rinse by the xylene, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 110

degrees C / 90 seconds, after developing negatives using the mixed solvent of methoxybenzene and a xylene, as shown in drawing 11, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern.

[0108]

[A table 9]

	ホール	ライン	孤立残し
実施例 2	0. 403	0. 405	0. 405
弱塩酸水溶液処理無し	0. 387	0. 389	0. 390
弱塩酸水溶液処理有り	0. 278	0. 281	0. 285

[0109] By processing the 1st resist pattern with an acidic solution shows that the cutback of pattern size is possible so that clearly from a table 9.

[0110] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 22. example 3 was formed, the resin which added 1wt% for the block-copolymer type non-ion system surface active agent of ethyleneoxide and propylene oxide to the polyvinyl-acetal resin solution obtained in the example 10 and the mixed solution of the hydroxy ethylene urea which is a cross linking agent (N-methoxymethyl) as a plasticizer by using phthalic ester as 5wt(s)% or a surface active agent was used as the 2nd resist. The 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Spreading unevenness was lost by adding a surfactant and spreading homogeneity improved notably. Next, mixing BEKU (MB) was performed in 100 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was performed. Next, by developing negatives using ethylene glycol, pure water, and the mixed solvent of isopropanol, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 12, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist pattern.

[0111]

[A table 10]

添加物	ホールサイズ (μm)
実施例 3	0. 281
添加物無し	0. 205
可塑剤を添加	0. 189
界面活性剤を添加	0. 213

[0112] Consequently, the existence of the additive of a plasticizer or a surfactant shows that the bore of the hole pattern of about 0.28-micrometer size formed in the example 3 is controllable so that clearly from a table 10. Moreover, the effectiveness which improves compaction and the hole configuration of developing time was also accepted by adding an additive.

[0113] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 23. example 1 was formed, considering a different resin constituent from 10%, 30%, and 60% as 2nd resist ingredient, the degree of acetalization of the polyvinyl-acetal resin of the resin obtained in the example 9 prebaked in 90 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and it formed the 2nd resist film. Furthermore, mixing BEKU (MB) was performed in 115 degrees C / 70 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Next, by developing negatives using ethylene glycol and a methanol mixed solution, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 110 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist hole pattern.

[0114]

[A table 11]

アセタール化度 (%)	ホール ( $\mu$ m)	ライン ( $\mu$ m)	孤立残し ( $\mu$ m)
実施例 1	0. 353	0. 355	0. 355
10	0. 323	0. 325	0. 322
30	0. 287	0. 279	0. 277
60	0. 225	0. 218	0. 217

[0115] Crosslinking reaction advanced more and the bridge formation layer was thickly formed in the 1st resist front face as the degree of acetalization of polyvinyl-acetal resin increased so that clearly from a table 11.

[0116] The 1st resist pattern obtained in the example 24. example 3 was formed on Si wafer with which the oxide film was formed, and the 1st resist pattern as shown in drawing 13 was formed. Next, after dropping and carrying out the spin coat of the 2nd resist ingredient obtained in the example 11 and prebaking in 80 degrees C / 70 seconds, mixing BEKU (MB) was performed in 110 degrees C / 70 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Next, the 2nd resist bridge formation layer was formed on the 1st resist hole pattern by developing negatives using a xylene, carrying out development exfoliation of the layer non-conducting a bridge, and performing postbake in next 105 degrees C / 90 seconds. Furthermore, the substrate oxide film was etched using the etching system, and the pattern configuration after etching was observed. Moreover, it etched similarly about the wafer in which the 1st resist pattern shown in drawing 13 which does not process this invention as an example of a comparison was formed. Consequently, when this invention was applied so that clearly from a table 12, the oxide-film pattern to which separation width of face was reduced was obtained.

[0117]

[A table 12]

	ホールサイズ ( $\mu$ m)
レジストのみ	0. 278
本発明の処理を適用後	0. 201

[0118] As mentioned above, as explained, in this invention, the detailed pattern formation approach using the charge of detailed separation resist pattern formation lumber and it which make pattern formation exceeding a wavelength limitation possible is acquired in detailed-izing of the separation pattern of a resist, and a hole pattern. Thereby, the diameter of a hole of a Hall system resist pattern can be reduced conventionally, and the separation width of face of a tooth-space system resist pattern can be reduced conventionally. moreover, the tooth space by which detailed separation was carried out on the semi-conductor substrate, using as a mask the detailed separation resist pattern which carried out in this way and was formed -- or hole formation can be carried out. Moreover, the semiconductor device which has the tooth space or hole by which detailed separation was carried out by such manufacture approach can be obtained.

[0119]

[Effect of the Invention] The process which forms the 1st resist pattern on a semi-conductor substrate according to the manufacture approach of the 1st semiconductor device of this invention, The process which forms the 2nd resist which does not dissolve the 1st resist pattern of the above on this 1st resist pattern, but causes crosslinking reaction with an acid, The process which forms a bridge formation layer in the resist interface part of the above 2nd which touches the 1st resist pattern of the above by supply of an acid, The process which develops negatives with the developer of an organic solvent system in which the part of the 2nd resist of the above non-conducting a

bridge is dissolved without dissolving the 1st resist pattern of the above, and forms the 2nd resist pattern. It has the process which etches the above-mentioned semi-conductor substrate by using this 2nd resist pattern as a mask. Resin meltable to the organic solvent which constructs a bridge with an acid as a resist ingredient of the above 2nd, Or it is effective in the ability to acquire the manufacture approach by the pattern formation technique which makes possible pattern formation which exceeds a wavelength limitation using the thing containing meltable resin to the organic solvent over which a bridge is constructed by this cross linking agent under existence of a cross linking agent meltable to an organic solvent and an acid.

[0120] According to the manufacture approach of the 2nd semiconductor device of this invention, in the manufacture approach of the 1st semiconductor device of the above, before forming the 2nd resist on the 1st resist pattern, it is effective in the ability of the margin of the development conditions of the 2nd resist to also improve the configuration of breadth, the detailed pattern obtained, or a detailed tooth space by heat-treating the 1st resist pattern.

[0121] According to the manufacture approach of the 3rd semiconductor device of this invention, in the manufacture approach of the 1st or 2nd semiconductor device of the above, when the 2nd resist ingredient contains a plasticizer or a surfactant, flexibility and elasticity have been given enough and it is effective in carrying out on a membrane formation disposition.

[0122] According to the manufacture approach of the 4th semiconductor device of this invention, in the above 1st thru/or the manufacture approach of the 3rd one of semiconductor devices, when meltable resin contains silicone system resin to an organic solvent, it is effective in dry etching resistance improving.

[0123] According to the manufacture approach of the 5th semiconductor device of this invention, in the above 1st thru/or the manufacture approach of the 4th one of semiconductor devices, when the bridge formation part of resin meltable to an organic solvent is an unsaturated bond or a hydroxyl group, it is effective in the ability to acquire the manufacture approach by the pattern formation technique which makes pattern formation exceeding a wavelength limitation possible.

[0124] According to the manufacture approach of the 6th semiconductor device of this invention, in the manufacture approach of the 5th semiconductor device of the above, it is effective in a pattern being controllable by adjusting the reactivity of a bridge formation part, and an amount.

[0125] According to the manufacture approach of the 7th semiconductor device of this invention, in the manufacture approach of the 1st or 2nd semiconductor device, it is effective in a pattern being controllable by the developer of an organic solvent system mixing the 2nd good solvent and poor solvent of a resist ingredient, and adjusting the mixing ratio.

[0126] According to the manufacture approach of the 8th semiconductor device of this invention, in the manufacture approach of the 7th semiconductor device, good solvents are organic system polar solvents, a poor solvent is water, and it is effective in a pattern being controllable by adjusting the addition of water.

[0127] According to the 1st semiconductor device of this invention, it is what was manufactured by the above 1st thru/or the manufacture approach of the 8th one of semiconductor devices, and is effective in the ability to be integrated highly.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the mask pattern Fig. used for the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 2] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[Drawing 3] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[Drawing 4] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[Drawing 5] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 2 operation of this invention.

[Drawing 6] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 3 operation of this invention.

[Drawing 7] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 1 of this invention.

[Drawing 8] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 2 of this invention.

[Drawing 9] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 3 of this invention.

[Drawing 10] It is the top view showing the 1st resist pattern in the example 4 of this invention.

[Drawing 11] It is the top view showing the examples 13-15 of this invention, and the 2nd resist pattern in 21 and 23.

[Drawing 12] example 16- of this invention -- it is the top view showing the 2nd resist pattern in 20 and 22.

[Drawing 13] It is the top view showing the 2nd resist pattern in the example 24 of this invention.

**[Description of Notations]**

1, 11, and 21 The 1st resist, 1a, 11a and 21a The 1st resist pattern, 2, 12 and 22 The 2nd resist 3  
Semi-conductor substrate 4, 14, and 24 Bridge formation layer.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-283910

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 L 21/027  
G 03 F 7/40  
H 01 L 21/3065

識別記号  
511

F I  
H 01 L 21/30 573  
G 03 F 7/40 511  
H 01 L 21/30 566  
21/302 H

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L. (全20頁)

(21)出願番号 特願平10-87282

(22)出願日 平成10年(1998)3月31日

(71)出願人 000006013  
三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
(72)発明者 保田 直紀  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内  
(72)発明者 豊島 利之  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内  
(72)発明者 石橋一健夫  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内  
(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

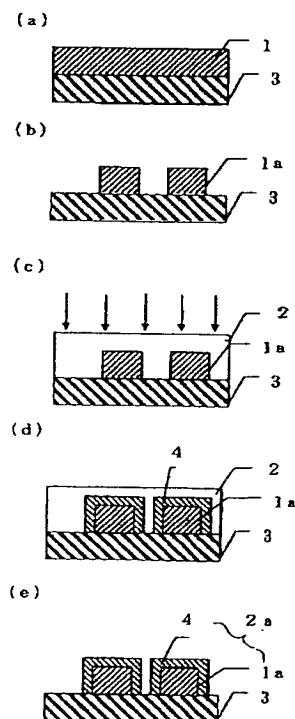
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 露光によるレジストパターンの形成においては、波長によって微細化に限界がある。この限界を超えるとともに、パターン形状に優れ、かつ清浄なレジストパターンを有する半導体の製造方法を得る。

【解決手段】 露光により酸を発生する材料を含む第1のレジストパターン1a上を、酸により架橋する有機溶剤に可溶な樹脂を含む第2のレジスト2で覆う。露光により第1のレジストパターン1aに架橋層4を形成して有機溶剤で現像することにより、第1のレジストパターン1aよりも太った第2のレジストパターン2aを形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に、第1のレジストパターンを形成する工程と、この第1のレジストパターン上に上記第1のレジストパターンを溶解せず酸により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程と、酸の供給により上記第1のレジストパターンに接する上記第2のレジスト界面部分に架橋層を形成する工程と、上記第1のレジストパターンを溶解させないで上記第2のレジストの非架橋部分を溶解させる有機溶剤系の現像液で現像して第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして上記半導体基板をエッティングする工程とを備え、上記第2のレジスト材料として酸により架橋する有機溶剤に可溶な樹脂、または有機溶剤に可溶な架橋剤および酸の存在下でこの架橋剤により架橋される有機溶剤に可溶な樹脂を含有するものを用いた半導体装置の製造方法。

【請求項2】 第1のレジストパターン上に第2のレジストを形成する前に、第1のレジストパターンを熱処理することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 第2のレジスト材料が可塑剤または界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 有機溶剤に可溶な樹脂がシリコーン系樹脂を含有することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 有機溶剤に可溶な樹脂の架橋部位が不飽和結合または水酸基であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 架橋部位の反応性と量を調整することを特徴とする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 有機溶剤系の現像液が第2のレジスト材料の良溶剤と貧溶剤とを混合したものであり、その混合比を調整することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 良溶剤が有機系極性溶剤であり、貧溶剤が水であり、水の添加量を調整することを特徴とする請求項7に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際に、パターンの分離サイズまたはホール開口サイズを縮小するために、微細パターンング用の材料を用いた半導体装置およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線および分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後に形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッティングする方法により行われている。

【0003】そのため、微細パターン形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光および現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。

【0004】そのため、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術の限界を越える微細なレジストパターンの形成方法として、特開平6-250379号公報、特開平7-134422号公報などの手法が提案されており、これらの手法は、第1のレジストと第2のレジストの樹脂成分の相互拡散を利用している。しかし、第2のレジストとして第1のレジストを溶解させうる有機溶媒に可溶なフォトレジスト材料を用いており、第1のレジストパターンを変形させる問題がある。

【0005】また、第2のレジストを剥離する処理方法は、第2のレジストを露光し、酸を発生させ、第2のレジストを溶解させうる現像液（テトラメチルアンモニウム水和物水溶液などのアルカリ性現像液またはキシレンなど）を用いて第2のレジストを溶解除去している。しかし、第2のレジストの露光時に、下地である第1のレジストに対しても露光することにより、可溶化ことがある。可溶化された第1のレジストは第2のレジストを溶解させうる溶液に対して可溶となることから、第2のレジストの溶解除去時に第1のレジストが溶解される可能性が高く、プロセスマージンが小さい。

【0006】また、第2のレジストとして、特開平6-250379号公報に記載のポリビニルアルコールを用いた場合には、その効果が小さいこと、処理後のパターン形状が悪いこと、また水のみで現像を行つため、十分な洗浄が行われず、パターン上にシミなどの現像残渣が残りやすく、次工程におけるエッティング時にパターン欠陥を発生するという問題がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンの形成は困難であった。また、波長限界を超えるパターン形成を可能とする手法も提案されているが、いくつかの問題が残つておらず、実際の半導体製造に適用するのは困難である。本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を超えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成を実現する微細パターンング用の材料

を用いた微細分離レジストパターン形成技術による半導体装置の製造方法およびこの製造方法によって製造した半導体装置を提供しようとするものである。さらに、有機溶媒に可溶な材料を用いることにより、ベース樹脂の選択幅が広がる。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に、第1のレジストパターンを形成する工程と、この第1のレジストパターン上に上記第1のレジストパターンを溶解せず酸により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程と、酸の供給により上記第1のレジストパターンに接する上記第2のレジスト界面部分に架橋層を形成する工程と、上記第1のレジストパターンを溶解させないで上記第2のレジストの非架橋部分を溶解させる有機溶剤系の現像液で現像して第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして上記半導体基板をエッチングする工程とを備え、上記第2のレジスト材料として酸により架橋する有機溶剤に可溶な樹脂、または有機溶剤に可溶な架橋剤および酸の存在下でこの架橋剤により架橋される有機溶剤に可溶な樹脂を含有するものを用いた方法である。

【0009】本発明に係る第2の半導体装置の製造方法は、上記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターン上に第2のレジストを形成する前に、第1のレジストパターンを熱処理する方法である。

【0010】本発明に係る第3の半導体装置の製造方法は、上記第1または第2の半導体装置の製造方法において、第2のレジスト材料が可塑剤または界面活性剤を含有する方法である。

【0011】本発明に係る第4の半導体装置の製造方法は、上記第1ないし第3のいずれかの半導体装置の製造方法において、有機溶剤に可溶な樹脂がシリコーン系樹脂を含有する方法である。

【0012】本発明に係る第5の半導体装置の製造方法は、上記第1ないし第4のいずれかの半導体装置の製造方法において、有機溶剤に可溶な樹脂の架橋部位が不飽和結合または水酸基である方法である。

【0013】本発明に係る第6の半導体装置の製造方法は、上記第5の半導体装置の製造方法において、架橋部位の反応性と量を調整する方法である。

【0014】本発明に係る第7の半導体装置の製造方法は、上記第1または第2の半導体装置の製造方法において、有機溶剤系の現像液が第2のレジスト材料の良溶剤と貧溶剤とを混合したものであり、その混合比を調整する方法である。

【0015】本発明に係る第8の半導体装置の製造方法は、上記第7の半導体装置の製造方法において、良溶剤が有機系極性溶剤であり、貧溶剤が水であり、水の添加量を調整する方法である。

【0016】本発明に係る第1の半導体装置は、上記第1ないし第8のいずれかの半導体装置の製造方法によって製造したものである。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、本発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンを示す図でマスクパターンの例として(a)～(f)に示す。即ち、(a)は微細ホールのマスクパターン100、(b)は、微細スクエアのパターン200、(c)は微細スペースのマスクパターン300、(d)は孤立の残しのパターン400、(e)は孤立の残しのパターン500、(f)は孤立の残しのパターン600を示す。図2および図3は、本発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0018】まず、図1～3を参照しながら、この実施の形態に係わる微細分離レジストパターンの形成方法とこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウエハー)3に、光照射または加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつ第1のレジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7～1.0μm程度)。この第1のレジスト1は、半導体基板上にスピンドルなどにより塗布し、次に、プリベーク(70～120℃で1分程度の熱処理)を施して第1のレジスト中の溶剤を蒸発させる。

【0019】次に、第1のレジストパターンを形成するために、g線、i線、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)またはX-rayなど、用いた第1のレジストの感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0020】ここで用いる第1のレジストは、特に限定されるものではなく、加熱処理または光などの照射により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、例えば、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)またはX-rayなどの照射により酸の発生が生じるレジストであればよく、また、ポジ型またはネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、第1のレジストとしては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、第1のレジストとしては、露光により酸を発生する機構を用いた化学增幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、特に限定されることはない。

【0021】上記のように第1のレジストの露光を行った後、必要に応じてPEB(露光後加熱)を行い(例えば、PEB温度：50～130℃)現像することによりレジストの解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド)などの約

0.05~3.0 wt %のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2 (b) は、こうして形成された第1のレジスト1のパターンを示す。現像処理を行った後、必要に応じて、例えば、60~120°Cのピーク温度で60~90秒間程度のポストデベロッピングピークを行う場合もある。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第1のレジストまたは第2のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を発生する第1のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0022】以上のように、図2 (b) のパターン1aを形成後、図2 (c) に示すように、酸の存在により架橋する第2のレジスト材料を第1のレジスト1を溶解しない溶剤に溶解して、半導体基板3上の第1のレジストパターン1aに塗布する。第2のレジスト材料の塗布方法は、第1のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布または第2のレジスト溶液中に浸漬(ディップィング)することにより塗布することも可能である。次に、第2のレジスト2の塗布後、図2 (d) に示すように、必要に応じてこれをブリーパーク(例えば、85°C、60秒程度)し、第2のレジスト層2を形成する。

【0023】次に、図2 (e) に示す様に、半導体基板3を熱処理(60~130°C、以下ミキシングピーク: MBと略記する)し、第1のレジストパターン1aからの酸を拡散させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1aとの界面において、架橋反応を発生させる。このMBにより第1のレジストパターン1aを被覆するように架橋反応した架橋層4が第2のレジスト2中に形成される。この場合のMB温度/時間は、60~130°C/60~120secであり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。また、上記加熱して架橋する時間(MB時間)を調整することにより、架橋層の厚みを制御することも可能であり、非常に反応制御性の高い手法である。

【0024】次に、図2 (f) に示すように、現像液を用いて第1のレジストパターンを溶解させないで、架橋していない第2のレジスト2を現像剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、または孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0025】以上、図2を参照して説明した製造方法では、第1のレジストパターン上に第2のレジスト層を形成した後に、適当な加熱処理により第1のレジストパターン1a中から、第2のレジストへ酸を拡散させる酸を発生させる手法について説明した。第2のレジストとして、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理(例えば、85°C~150°C)を行うことにより、酸発

生のための露光無しに、第1のレジストバターン中に存在する酸の拡散により、レジスト同士での界面が架橋反応を生じ、ホール内径または分離幅を縮小、または孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能である。

【0026】上述のように第1のレジストパターン1aの上に形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースまたは微細ホールを形成して、半導体装置を製造する。・

【0027】次に、加熱処理に代わってまたは加熱処理に先だって、露光により酸を発生させ、拡散する方法について説明する。図3は、この場合の微細レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。まず、図3 (a)、(b) は図2 (a)、(b) と同様であるから、説明を省略する。

【0028】上記のように第2のレジスト層を形成した後、図3 (c) に示すように、再度Hgランプのg線またはi線で半導体基板を全面露光し、第1のレジスト中に酸を発生させる。この時の露光に用いる光源は、第1のレジストの感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第1のレジストの感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。なお、第1のレジストパターン中に酸成分を発生させる露光工程は、適用する第1のレジストと第2のレジストとも反応性が比較的低い場合か、必要とする架橋層の厚みが比較的厚い場合または選択的に架橋層を形成したい場合に適用することが望ましいが、特に限定されることなく、適宜使用すれば良い。

【0029】このように、図3の例では、第2のレジストの塗布後に露光し、第1のレジストの中に酸を発生せるものであり、第1のレジスト1を、第2のレジスト2に覆われた状態で露光するため、第1のレジスト1中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるため、反応層4の膜厚が精度良く制御できる。

【0030】上述のように、形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースまたは微細ホールを形成して、半導体装置を製造することができる。

【0031】以上の例では、半導体基板3の全面で微細レジストパターンを形成する方法について説明したが、次に半導体基板3の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。図4は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。

【0032】つまり、図4に示したように、第1のレジストパターン上に、第2のレジストを形成した半導体基板3を露光する以外に、必要な所定部分にのみ、選択的

に露光することも可能であり、この場合には、第2のレジストが第1のレジストパターンとの界面で架橋する領域と架橋しない領域とを区別することが可能である。このように、適当な露光マスクを用いることにより、半導体基板上で選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第2のレジストパターンが第1のレジストパターンとの境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは微細スペースを形成することができる。

【0033】図4(a)、(b)の工程は、図3

(a)、(b)の工程と同様である。図4(b)に示したように、第2のレジスト2の層を形成した後に、図4(c)に示すように、半導体基板3の一部を遮光板5で遮光し、選択された領域に対して、再度露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させる。これにより、図4(d)に示すように、露光された部分において、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

【0034】次に、上記第2のレジスト材料について説明する。第2のレジスト材料としては、不飽和結合もしくは水酸基を有し酸により架橋する有機溶剤に可溶な樹脂（架橋性の樹脂）の単独種類もしくは2種類以上の混合物や、有機溶剤に可溶な架橋剤および酸の存在下でこの架橋剤により架橋される有機溶剤に可溶な樹脂を含有するものを、例えば溶媒に溶解した溶液として用いる。上記架橋剤により架橋される樹脂は、上記架橋性樹脂も用いることができるが、それに限定されず酸の存在下で架橋剤により架橋される樹脂ならよい。また、第2のレジストの形成方法として、上記溶液を回転塗布または上記溶液への浸漬またはスプレー塗布により形成する。第2のレジストとして樹脂の混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第1のレジスト材料または設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0035】つまり、第2のレジストに適用される材料は、第1のレジストパターン1aを溶解しない溶媒に可溶であり、かつ酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。また、酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストは、レジスト材それ自身が架橋性化合物である場合を含んでおり、さらに、酸の存在により架橋反応を起す第2のレジストは、レジスト材としての化合物と架橋剤としての架橋性化合物を混合した場合を含む。

【0036】上記有機溶剤に可溶な樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、不飽和ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリ

10

ン基含有樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、セルローズ樹脂、スルファンアミド樹脂、マレイン酸樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂、不飽和オルガノポリシロキサン、不飽和オルガノポリシルセスキオキサン、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドが挙げられ、その1種類または2種類以上の混合物、またはその塩を用いる。これらの樹脂は上記に限定されるものではなく、架橋反応を促進する反応部位、すなわち不飽和結合あるいは水酸基を有するポリマーあるいはオリゴマーで基板上に均一に塗布できるものであれば何でも良い。上記樹脂として、シリコーン系樹脂を組み合わせることで、ドライエッキング耐性を向上させることができる。

20

【0037】第2のレジスト材料に用いる樹脂は、上記樹脂の1種類、または2種類以上の混合物として用いてもよく、下地レジストとの反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。これらの樹脂は、溶媒への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。とくに、上記樹脂の酸性成分下での架橋反応が生じないか低い場合にはさらにこれらの樹脂に架橋剤を混合して用いることも可能である。

30

【0038】また、上記有機溶剤に可溶な架橋剤は、酸の存在下で熱処理あるいは光照射により樹脂同士を架橋し、その樹脂を有機溶媒に不溶化させ得るものであり、例えばグアニジン系、チアゾール系、チウラム系、ジチオイカルバメート系の有機促進剤や、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、イソシアネート、多官能エポキシ、多官能アクリル樹脂、多官能ウレタン、多官能シリコーン系樹脂のモノマーもしくはそのオリゴマーの1種類または2種類以上の混合物を用いることを特徴とするものである。これらの有機溶媒に可溶な架橋剤は上記に限定されるものではなく、第1のレジストとミキシングしない、また溶解させないもので、酸の供給によりレジストを架橋硬化できるものであれば何でも良い。

40

【0039】また、第2のレジスト材料に用いる溶媒および上記第2のレジストを剥離（現像）する溶媒は、構成する樹脂と架橋剤を十分溶解し、上記第1のレジストを溶解しない、1種もしくは2種以上の混合溶媒を用いることを特徴とするものである。溶媒としては、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系などで、例えばトルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、ベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸 $\tau$ -ブチル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノー

50

ル、イソプロパノール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、n-ブチルエーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、フェネトール、ベラトロール、γ-ブチロラクトン、クロロホルムなどが挙げられ、それらの溶媒の単独または第2のレジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第2のレジスト材料の良溶剤と貧溶剤とを、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0040】本発明においては、第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応を制御し、第1のレジストパターン上に形成される架橋層の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、本発明を適用する第1のレジストと第2のレジストとの反応性、第1のレジストパターンの形状、必要とする架橋反応層の厚みなどに応じて最適化することが望ましい。

【0041】第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第2のレジスト材料の組成を調整する手法がある。架橋反応のプロセス的な制御手法としては、(1) 第1のレジストパターンへの露光量を調整する、(2) ミキシングベーク(MB)温度、処理時間を調整する、第2のレジストに用いる材料組成の面からは、(3) 適当な2種類以上の樹脂を混合し、その混合比を調節する、(4) 樹脂に、適当な架橋剤を混合し、その混合比を調整する、などの手法が有効である。

【0042】しかしながら、これらの架橋反応の制御は一元的に決定されるものではなく、(1) 適用する第1のレジスト材料との反応性、(2) 第1のレジストパターンの形状、膜厚、(3) 必要とする架橋剤層の膜厚、(4) 使用可能な露光条件またはMB条件、(5) 塗布条件、などのさまざまな条件を勘案して決定する必要がある。特に、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により、影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。従って、第2のレジストに用いられる材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化して用いる。

【0043】また、本発明は、上記のように、微細分離レジストパターンを半導体基板3上に形成するが、これは半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコーン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリーコン膜などの導電層の上に形成することもある。本発明は、特に下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。

【0044】また、本発明において、第1のレジストパ

ターン上に第2のレジスト膜を形成する前に、第1のレジストパターンを熱処理し、第2のレジストの溶剤および現像液に対する耐溶剤性を制御するようにすることにより、第2のレジストの現像条件のマージンを広がり、得られる微細パターンまたは微細スペースの形状も良くすることができる。第1のレジストパターンの熱処理温度は使用するレジストの熱分解温度以下であればよく、特に60°C~150°Cの範囲で、例えばホットプレート上で30秒~300秒の時間で処理すると良い。

【0045】また、本発明において、第2のレジスト材料に、柔軟性や弾性を与えることを目的として有機溶媒に可溶な可塑剤の1種類あるいは2種類以上の混合物を添加剤として、20wt%以下の濃度で含むこととは好ましい。例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートもしくはブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル系、リン酸トリブチルエステル、トリフオスフォートもしくはリン酸トリクリセルなどのリン酸エステル系、ブチルリシノレート、ジブチルサクシネートもしくはリシール酸メチルアセチルなどの脂肪酸エステル系、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコール、ジエチルブチレート、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、3-メチレンペンタン-1,3,5-トリオールもしくはトリエチレングリコールジブチレートなどのグリコール誘導体、ジブチルセバケートもしくはジオクチルセバケートなどのセバケート系やエポキシ化大豆油、ひまし油または塩素化パラフィンなどが挙げられるが、上記他の第2のレジスト材料に相溶性があることが必要である。

【0046】また、本発明において、第2のレジスト材料に、成膜性向上させる目的として有機溶媒に可溶な(油溶性)界面活性剤の1種類あるいは2種類以上の混合物を添加剤として、20wt%以下の濃度で含むことは好ましい。油溶性界面活性剤は第2のレジストに用いる有機溶剤に溶解することが必要で、少量の添加で第2のレジストを基板上に均一に成膜させることができれば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤またはフッ素系界面活性剤のいずれでも良く、例えば、レシチン誘導体、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンヒマシ油もしくは硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンステロールもしくは水素添加ステロール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル

エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラノリンかラノリンアルコールもしくはミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミンもしくは脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸もしくはリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩とポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホン酸塩、第4級アンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩、酢酸ベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック重合型非イオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキル第4アンモニウムヨウ化物またはフッ素化アルキルエステルなどが挙げられる。

【0047】また、本発明においては、上記第2のレジストに用いる有機溶剤に可溶な樹脂組成物として、シリコーン系樹脂を組み合わせることで、ドライエッチング耐性を向上させることができる。

【0048】また、本発明においては、第2のレジストに用いる有機溶剤に可溶な樹脂の架橋部位の反応性と導入量を調整することにより、第1のレジストとの反応量を制御することができる。

【0049】また、本発明においては、上記有機溶剤系の現像液が第2のレジスト材料の良溶剤と貧溶剤とを混合したものであり、その混合比を調整することにより、現像速度の微調整が可能になり、現像後のテーパ角、レジストパターン分離サイズまたはホール開口サイズの縮小化の度合いを制御する。

【0050】例えば、良溶剤として有機系極性溶剤を用い、貧溶剤として水を用い水の添加量を調整する。

【0051】また、本発明の半導体製造装置は、上記それぞれの半導体装置の製造方法によって製造したものである。

【0052】実施の形態2、図5は、本発明の実施の形態2の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1および図5を参照して、この実施の形態2の微細分離レジストパターンの形成方法とこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0053】図5(a)に示すように、半導体基板3に、内部に若干の酸性物質を含有する第1のレジスト11を塗布する。第1のレジストはプリベーク(60~150°Cで1分程度の熱処理)を施した後、Hgランプのg線またはi線を用い、図1の様なパターンを組むマスクを用い投影露光する(図5では省略している)。この後、必要に応じ、PEB(10~150°C)で熱処理し、レジストの解像度を向上させた後、TMAH(テト

ラメチルアンモニウムハイドロオキサイド)の約2.0%希釈水浴液を用いて現像する。

【0054】この後、必要に応じポストデベロッピングペークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。図5(b)はこうして形成された第1のレジストのパターン11を示す。以上は、酸を含むレジスト11を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0055】次に図5(b)のパターン形成後、図5(c)に示すように、半導体基板(ウェハ)3上に、酸の存在により架橋する架橋性化物を含み、第1のレジスト11を溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト12を塗布する。ここで用いる溶媒は、実施の形態1で述べた構成と同じ材料を用いる。次に、第2のレジスト12の塗布後、必要に応じこれをプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【0056】次に図5(d)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~150°C)し、第1のレジスト11に含まれる若干の酸性物質からの酸の供給により、第2のレジスト12の第1のレジストとの界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジスト11を被覆するように架橋反応を起こした架橋層14が第2のレジスト12中に形成される。

【0057】次に、図5(e)に示すように、現像液を用いて第1のレジストパターンを溶解させないで、架橋していない第2のレジスト12を現像剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0058】以上のように、この実施の形態2における第1のレジスト11は、露光によって酸を発生させる必要が無く、レジスト膜11自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようしている。この第1のレジストに含ませる酸としては、カルボン酸系の低分子酸等が好適であるが、レジスト溶液に混合することが可能であれば特に限定はされない。

【0059】なお、実施の形態1で述べた第1のレジストの材料、第2のレジストの材料は、それぞれこの実施の形態2においても用いることができる。また、この微細分離レジストパターン2aを、各種の半導体基板の上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースあるいは微細なホールなど形成することは、先に述べた実施の形態1と同様である。

【0060】実施の形態3、図6は、本発明の実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1および図6を参照してこの実施の形態3の微細分割レジストパターンの形

成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0061】先ず、図6(a)に示すように、半導体基板3に、第1のレジスト21を塗布する。第1のレジストにプリベーク(60~150°Cで1分程度の熱処理)を施した後、第1のレジストの感光波長に応じて、例えば、Hgランプのg線またはi線を用い、図1の様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する(図6中では省略)。必要に応じて、PEB(10~150°C)で熱処理しフォトレジストの解像度向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド)の約2.0%希釈水溶液を用い現像する。図6(b)は、こうして形成された第1のレジストのパターン21aを示す。

【0062】この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0063】図6(b)のパターン形成後、図6(c)に示すように、半導体基板(ウェハ)3を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現像の方式でよい。また、酸性溶液のベーパライズ(吹き付け)で行っても良い。また、この場合の酸性溶液は、有機酸、無機酸のいずれでもよい。具体的には、例えば、低濃度の酢酸が好適な例として挙げられる。この工程において、酸が第1のレジストパターン21aの界面近傍に染み込み、酸を含む薄い層が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリーンスする。

【0064】その後、図6(e)に示すように、第1のレジストパターン21aの上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジスト21を溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト22を塗布する。ここで用いる第2のレジスト材およびその溶媒は、実施の形態1で述べた構成と同じ材料を用いることが可能である。次に、第2のレジストの塗布後、必要に応じ、第2のレジスト22をプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0065】次に、図6(f)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~150°C)して、ミキシングベークを行い、第1のレジスト21aからの酸の供給で第2のレジスト22の第1のレジストとの界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジスト21を被覆するように架橋反応を起こした架橋層4が第2のレジスト22中に形成される。

【0066】次に、図6(g)に示すように、現像液を用いて第1のレジストパターンを溶解させないで、架橋していない第2のレジスト22を現像剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小したレジス

トパターンを得ることが可能となる。

【0067】以上のように、この実施の形態3によれば、露光処理により、第1のレジストに酸を発生させる工程を必要とせず、第1のレジスト上に第2のレジストを成膜する前に、酸性液体による表面処理を施し、熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするものである。

【0068】この実施の形態3において、第1のレジスト21としては、実施の形態1で用いた、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられ、さらに、第1のレジストとしては、露光により酸を発生する機構を用いた化学增幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、特に限定されることはなく、実施の形態1で述べたその他のレジスト材料、第2のレジストの材料は、それぞれこの実施の形態3においても適用が可能である。

【0069】また、このようにして形成した微細分離レジストパターン22aを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースまたは微細ホールなどを形成し、半導体装置を製造することは、先に述べた実施の形態1および2と同様である。

#### 【0070】

【実施例1】実施例1. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として2-ヘプタノンを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布した後、80°C/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させて第1のレジストを膜厚約0.8μmで形成した。次に、露光装置として、i線縮小投影露光装置を用い、露光マスクとして、図1に示すようなマスクを用いて、第1のレジストを露光した。次に、115°C/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(NMD3:東京応化工業社製)を用いて現像を行い、図7に示すような分離サイズをもつレジストパターンを得た。

【0071】実施例2. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルとプロピレンギリコールモノエチルアセテートを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布により膜厚約1.0μmとなるように成膜した。次に、90°C/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、ニコン社製ステッパーを用い、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、115°C/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(NMD3:東京応化社製)を用いて現像を行い、図8に示すような分離サイズを持つ各レジストパターンを得た。

【0072】実施例3. 第1のレジストとして、化学増幅型エキシマレジスト（東京応化社製）を用い、レジストパターンを形成した。まず、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布により膜厚約0.85μmとなるように成膜した。次に、90℃/70秒でプリペークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、110℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（NMD-W：東京応化社製）を用いて現像を行い、図9に示すような分離サイズを持つ各レジストパターンを得た。

【0073】実施例4. 第1のレジストとして、t-Boc化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増幅型レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布により膜厚約0.60μmとなるように成膜した。次に、115℃/120秒でペークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、このレジスト上に、帯電防止膜として、（エスペイサーESP-100：昭和電工社製）を同様にして回転塗布した後、90℃/90秒でペークを行った。次に、EB描画装置を用いて、 $16.4\mu C/cm^2$ で描画を行う。次に、80℃/120秒でPEBを行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離、続くTMAHアルカリ現像液（NMD-W：東京応化社製）を用いてレジストパターンの現像を行った。その結果、図10に示すような、約0.24μmの各EBレジストパターンを得た。

【0074】次に、第2のレジスト材料に関する実施例について説明する。

【0075】実施例5. 第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用い、ポリビニルアセタール樹脂25gにエチレングリコール380gとエタノール95gを加え、室温で6時間攪拌混合し、ポリビニルアセタール樹脂の5wt%溶液を得た。

【0076】実施例6. 第2のレジスト材料として、1L栓瓶を用い、ポリビニルメチルシルセスキオキサン25gにキシレン475gを加え、ウェーブロータリーで室温下終夜混合溶解し、ポリビニルメチルシルセスキオキサンの5wt%溶液を得た。

【0077】実施例7. 第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用いて、メトキシメチレンマラミン100gとメタノール900gを室温にて6時間攪拌混合し、約10wt%のメトキシメチレンマラミン溶液を得た。

【0078】実施例8. 第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用いて、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素100g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素100g、N-メトキシメチル尿素100g中に、それぞれ、エタノール750g、イソ

プロパノール50gを室温にて8時間攪拌混合し、それぞれ約10wt%のエチレン尿素溶液を得た。

【0079】実施例9. 第2のレジスト材料として、実施例5で得たポリビニルアセタール溶液160gと実施例7で得たメトキシメチロールメラミン溶液20g、イソプロパノール20gを室温で6時間攪拌混合し、樹脂と架橋剤の混合溶液を得た。

【0080】実施例10. 第2のレジスト材料として、実施例5で得たポリビニルアセタール溶液180gと実施例8で得た（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素溶液20g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素20g、N-メトキシメチル尿素20g中に、それぞれメトキシベンゼン20gを室温で8時間攪拌混合し、樹脂と架橋剤の混合溶液を得た。

【0081】実施例11. 第2のレジスト材料として、実施例6で得たポリビニルメチルシルセスキオキサン溶液160gと実施例8で得たメトキシエチレン尿素溶液の10g、20g、30gとメトキシベンゼン20gをそれを室温下で6時間混合した。その結果、ポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂に対する架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度が、約11wt%、20wt%、27wt%の3種類の第2のレジスト溶液を得た。

【0082】実施例12. 第2のレジストとして、実施例6で得たポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂溶液の100gに、ポリビニルシロキサン樹脂の5wt%メトキシベンゼン溶液を0g、35.3g、72.2gを混合し、室温下で、6時間攪拌混合して、ポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂とポリビニルシロキサン樹脂の混合比の異なる3種類の混合溶液を得た。

【0083】実施例13. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例12で得た第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、90℃/70秒でプリペークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、115℃/90秒でミキシングペーク（MB）を行い架橋反応を進行させた。次に、メトキシベンゼンとキシレンの混合溶媒を用いて現像を行った後、キシレンでリソスを行い、非架橋層を現像剥離し、続く100℃/90秒でポストペークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。この場合、樹脂の混合比を変えることにより樹脂を変化させ、それによる架橋形成後のレジストパターンサイズの変化を示す表1からあきらかにように、ポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂とポリビニルシロキサン樹脂の混合量を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋層の厚みを制御することが可能である。

【0084】

【表1】

混合比 (wt)		レジストパターンサイズ ( $\mu\text{m}$ )		
ポリビニルメチルシルセスキオキサン	ポリビニルシロキサン	ホール	ライン	孤立残し
0	0	0.403	0.405	0.405
0	5	0.377	0.379	0.377
5	3	0.365	0.368	0.367
5	5	0.343	0.347	0.348
5	0	0.300	0.305	0.304

【0085】このシリコーン系の樹脂を用いて架橋層を形成することにより、ドライエッチング耐性が架橋層形成前に比べてエッチングレートでほぼ40倍向上した。

【0086】実施例14. 実施例1で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例5で得た樹脂を第2のレジスト材料として滴下、スピンドルコートした後、90°C/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、i線露光装置を用いて、ウェハーに全面露光を行った。さらに、135°C/70秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。次に、エチレングリコールとエタノール混合溶\*20

サンプル	ホール ( $\mu\text{m}$ )	ライン ( $\mu\text{m}$ )	孤立残し ( $\mu\text{m}$ )
比較品	0.353	0.355	0.355
全面露光無し	0.327	0.329	0.327
全面露光有り	0.315	0.318	0.317

【0088】この場合、MBベーク前に全面露光を行うことにより、行わない場合に較べて、架橋反応がより進行し、第1のレジスト表面に架橋層が厚く形成された。

【0089】実施例15. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例11で得たポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂とポリビニルシロキサン樹脂とエチレン尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、80°C/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、100°C/90秒、110°C/90秒、120°C/90秒の三種類の条件でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、メトキシベンゼン/エタノールの混合比が

10\*液を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く20°C/90秒でポストベークを行うことにより、図1-1に示すように、第1のレジストホールパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。これにより、表2からあきらかのように、架橋層を形成する前の第1の0.35μmのレジストホールパターンサイズが、全面露光を行った場合には、約0.38μm、全面露光を行わない場合には、約0.26μm縮小していた。

#### 【0087】

#### 【表2】

2/1、1/1、1/2の混合溶媒を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90°C/90秒でポストベークを行うことにより、図1-1に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。その結果、表3からあきらかのように、実施例2で形成した0.4μmサイズのホールパターンの内径およびラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズが、架橋層形成後のレジストパターンでは縮小されており、その縮少量は、MB温度が高くなるとともに増大している。

#### 【0090】

#### 【表3】

MB 温度 (°C)	現像液 (メトキシベンゼン/エタノール)	ホール	ライン	孤立残し
実施例2 (レジストのみ)		0.39 7	0.40 1	0.40 1
100	2/1	0.27 3	0.31 7	0.31 2
100	1/1	0.26 3	0.30 6	0.30 4
100	1/2	0.23 7	0.27 9	0.28 2
110	2/1	0.26 0	0.30 2	0.30 0
120	2/1	0.24 9	0.29 7	0.28 7

【0091】さらに、現像液のメトキシベンゼンの混合比が低いほど、架橋層の溶解が鈍化され、パターンサイズも縮小化され、かつそのパターンのテーパー角が90度に近づくことが観察された。このことから、MBの温度と現像液の組成を制御することで、精度良く架橋反応の制御が可能であること、さらにはパターン形状を改善できることが分かる。

【0092】実施例16、実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハーを110°Cでキュアした後、そのウェハー上に、実施例5で得たポリビニルアセタール溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂溶液と架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度の異なる3種類の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、\*

\* 85°C/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、65°C/70秒+100°C/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、メチルセロソルブとエタノールの混合溶媒を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90°C/90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。その結果、表4からあきらかのように、実施例3で形成した約0.28μmサイズのホールパターンの内径は、表4に示すように縮小されており、その縮小量は、架橋剤の混合量が増加するほど大きくなる。

#### 【0093】

【表4】

メトキシエチレン尿素の濃度 (wt%)	MB 温度 (°C)	
	110	120
実施例3	0.281	0.281
0	0.269	0.245
10	0.248	0.225
20	0.223	0.196
28	0.180	0.150

【0094】このことから、材料の混合比を調整することにより、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。さらには、第1のレジストパターン形成後に熱処理を入れることにより、通常第1のレジストの良溶剤であるメチルセロソルブを第2のレジストで用いることが出来ることから、この熱処理が第1のレジストの有機溶媒への溶解性を下げる効果があることが判る。

【0095】実施例17、実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例6で得たポリビニルアセタール溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂溶液と架橋剤であるN-メトキシ

40 メチル-メトキシエチレン尿素混合溶液、(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、85°C/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、70°C/70秒+110°C/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く85°C/90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。その結果、表5からあきらか

なように、実施例3で形成した約0.28 μmサイズのホールパターンの内径は、縮小されており、その縮小量は、架橋剤の架橋基の違いにより差が認められる。\*

\*【0096】

【表5】

材料	ホールサイズ(μm)
実施例3	0.283
ポリビニルアセタール樹脂のみ	0.271
ポリビニルアセタール樹脂+N-メキシメチル-メキシメレン尿素	0.172
ポリビニルアセタール樹脂+N-メキシメチル-ヒトドキシメレン尿素	0.243
ポリビニルアセタール樹脂+N-メキシメチル-尿素	0.138

【0097】このことから、混合する材料の種類の違いにより、架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0098】実施例18、実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例5で得たポリビニルアセタール溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂溶液と架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、80℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、所定の温度にて90秒のミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、エチレング※20

10※リコールとイソプロパノールの混合溶媒を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。その結果、表6からあきらかのように、実施例3で形成した約0.28 μmのレジストパターンサイズは縮小されており、架橋剂量、反応温度により差が認められる。

【0099】

【表6】

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値、μm)	処理後のパターンサイズ (μm)	
		ミキシング・ピーク温度	
		105℃	115℃
ポリビニルアセタール+メキシ尿素(5wt%)	0.28	0.26	0.21
ポリビニルアセタール+メキシ尿素(10wt%)	0.28	0.22	0.18
ポリビニルアセタール+ポリビニルアルコール(10wt%)	0.28	0.27	0.27

【0100】このことから、本発明は、光照射により酸を発生する化学增幅型レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることが分かる。

【0101】実施例19、実施例4で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例5で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂溶液と架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、80℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、105、115℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行った。次に、エチレング※20

30※リコールとイソプロパノールと純水の混合溶媒を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。その結果、表7からあきらかのように、実施例4で形成した約0.24 μmサイズのレジストパターンのサイズは縮小されており、その縮小量は、架橋剤の違いにより差が認められる。

【0102】

【表7】

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値、μm)	処理後のパターンサイズ (μm)	
		ミキシング・ピーク温度	
		105℃	115℃
ポリビニルアセタール+メキシ尿素(10wt%)	0.24	0.22	0.19
ポリビニルアセタール+メキシ尿素(20wt%)	0.24	0.19	0.15
ポリビニルアセタール+ポリビニルアルコール(10wt%)	0.24	0.23	0.23

【0103】このことから、本発明は、t-Boc化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増

幅型のE B レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能である。

【0104】実施例20. 実施例2で得た第1のレジストパターン上に、選択的に電子線（照射量： $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を照射した。次に、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂溶液と架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第2のレジストとして電子線を照射したレジストパターン上に塗布した。塗布は、第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、続いて、 $85^\circ\text{C}/70\text{秒}$ でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成し、さらに、 $115^\circ\text{C}/90\text{秒}$ でミキシングベーク

（MB）を行い、架橋反応を行った。最後に、エチレングリコールとイソプロパノールの混合溶液を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く $105^\circ\text{C}/70\text{秒}$ でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に選択的に第2のレジスト架橋層を形成した。その結果、表8からあきらかのように、実施例2で形成した約 $0.4 \mu\text{m}$ のレジストパターンは、電子線を照射しなかった部分においては縮小されており、選択的に電子線を照射した部分については、架橋反応が発生せず、ホールサイズの縮小が見られなかった。

#### 【0105】

【表8】

	レジストパターン サイズ	本発明実施後の レジストパターン サイズ
実施例2	0.402	
実施例20	電子線照射部分	0.402
実施例20	電子線未照射部分	0.257

\*30

	ホール	ライン	孤立残し
実施例2	0.403	0.405	0.405
弱塩酸水溶液処理無し	0.387	0.389	0.390
弱塩酸水溶液処理有り	0.278	0.281	0.285

【0109】表9からあきらかのように、第1のレジストパターンを酸性溶液で処理することにより、パターンサイズの縮小が可能であることがわかる。

【0110】実施例22. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂溶液と架橋剤である（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素の混合溶液に、可塑剤としてフタル酸エステルを5wt%または界面活性剤としてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体型非イオン系界面活性剤を1wt%を加えた樹脂を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンドルコートした後、 $85^\circ\text{C}/70\text{秒}$ でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。界面活性剤を加えることで塗布むらが無くなり、塗布均一性が顕著に向上了。次に、 $100^\circ\text{C}/90\text{秒}$ でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、エチレングリコールと純水とイソプロパノールの混合溶液を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く $90^\circ\text{C}/90\text{秒}$ でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

特開平11-283910

24

\* 【0106】このことから、本発明は、レジストパターンを形成後、選択的に電子線を照射することにより、照射した部分のパターンでは、反応が生じないため、選択的なレジストパターンのサイズ制御が可能であることが分かる。

【0107】実施例21. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、弱塩酸水溶液を回転塗布し、 $100^\circ\text{C}/70\text{秒}$ で乾燥した。その後、実施例11で得たメトキシエチレン尿素を11%含むポリビニルメチルシルセスキオキサンを第2のレジスト材料として滴下、スピンドルコートした後、 $90^\circ\text{C}/70\text{秒}$ でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、 $120^\circ\text{C}/90\text{秒}$ でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。次に、メトキシベンゼンとキシレンの混合溶媒を用いて現像を行った後、キシレンでリーンを行い、非架橋層を現像剥離し、続く $110^\circ\text{C}/90\text{秒}$ でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

【0108】

【表9】

0秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、エチレングリコールと純水とイソプロパノールの混合溶液を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く $90^\circ\text{C}/90\text{秒}$ でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

【0111】

【表10】

添加物	ホールサイズ（ $\mu\text{m}$ ）
実施例3	0.281
添加物無し	0.205
可塑剤を添加	0.189
界面活性剤を添加	0.213

【0112】その結果、表10からあきらかのように、

実施例3で形成した約 $0.28\mu\text{m}$ サイズのホールパターンの内径は、可塑剤や界面活性剤の添加剤の有無により制御可能であることがわかる。また、添加剤を加えることで、現像時間の短縮やホール形状を良くする効果も認められた。

【0113】実施例23. 実施例1で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例9で得た樹脂のポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が10%、30%、60%と異なる樹脂組成物を第2のレジスト材料として滴下、スピンドルコートした後、 $90^\circ\text{C} * 10$

アセタール化度 (%)	ホール ( $\mu\text{m}$ )	ライン ( $\mu\text{m}$ )	孤立残し ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	0.353	0.355	0.355
10	0.323	0.325	0.322
30	0.287	0.279	0.277
60	0.225	0.218	0.217

【0115】表11からあきらかに、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が増大するにつれて、架橋反応がより進行し、第1のレジスト表面に架橋層が厚く形成された。

【0116】実施例24. 実施例3で得た第1のレジストパターンを酸化膜が形成されたSiウェハー上に形成し、図13に示すような第1のレジストパターンを形成した。次に実施例11で得た第2のレジスト材料を滴下し、スピンドルコートした後、 $80^\circ\text{C} / 70$ 秒でプリベークを行った後、 $110^\circ\text{C} / 70$ 秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。次に、キシレンを用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く $105^\circ\text{C} / 90$ 秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストホールパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。さらに、エッチング装置を用いて下地酸化膜をエッチングし、エッチング後のパターン形状を観察した。また、比較例として、本発明の処理を施さない図13に示した第1のレジストパターンを形成したウェハについても同様にエッチングした。その結果、表12からあきらかに、本発明を適用した場合には分離幅は縮小された酸化膜パターンが得られた。

【0117】

【表12】

	ホールサイズ ( $\mu\text{m}$ )
レジストのみ	0.278
本発明の処理を適用後	0.201

【0118】以上、説明してきたように、本発明ではレジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料とそれを用いた微細パターン形成方法が得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、

\* / 70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。さらに、 $115^\circ\text{C} / 70$ 秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。次に、エチレングリコールとメタノール混合溶液を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く $110^\circ\text{C} / 90$ 秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストホールパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

【0114】

【表11】

またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基板上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

【0119】

【発明の効果】本発明の第1の半導体装置の製造方法によれば、半導体基板上に、第1のレジストパターンを形成する工程と、この第1のレジストパターン上に上記第1のレジストパターンを溶解せず酸により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程と、酸の供給により上記第1のレジストパターンに接する上記第2のレジスト界面部分に架橋層を形成する工程と、上記第1のレジストパターンを溶解させないで上記第2のレジストの非架橋部分を溶解させる有機溶剤系の現像液で現像して第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして上記半導体基板をエッチングする工程とを備え、上記第2のレジスト材料として酸により架橋する有機溶剤に可溶な樹脂、または有機溶剤に可溶な架橋剤および酸の存在下でこの架橋剤により架橋される有機溶剤に可溶な樹脂を含有するものを用いたものであり、波長限界を超えるパターン形成を可能とするパターン形成技術による製造方法をえることができるという効果がある。

【0120】本発明の第2の半導体装置の製造方法によれば、上記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターン上に第2のレジストを形成する前に、第1のレジストパターンを熱処理することにより、第2のレジストの現像条件のマージンが広がり、得られる微細パターンまたは微細スペースの形状も良くすることができるという効果がある。

【0121】本発明の第3の半導体装置の製造方法によ

れば、上記第1または第2の半導体装置の製造方法において、第2のレジスト材料が可塑剤または界面活性剤を含有することにより、柔軟性や弾性を与えるたり成膜性向上させるという効果がある。

【0122】本発明の第4の半導体装置の製造方法によれば、上記第1ないし第3のいずれかの半導体装置の製造方法において、有機溶剤に可溶な樹脂がシリコーン系樹脂を含有することにより、ドライエッチング耐性が向上するという効果がある。

【0123】本発明の第5の半導体装置の製造方法によれば、上記第1ないし第4のいずれかの半導体装置の製造方法において、有機溶剤に可溶な樹脂の架橋部位が不飽和結合または水酸基であることにより、波長限界を超えるパターン形成を可能とするパターン形成技術による製造方法をえることができるという効果がある。

【0124】本発明の第6の半導体装置の製造方法によれば、上記第5の半導体装置の製造方法において、架橋部位の反応性と量を調整することにより、パターンを制御することができるという効果がある。

【0125】本発明の第7の半導体装置の製造方法によれば、第1または第2の半導体装置の製造方法において、有機溶剤系の現像液が第2のレジスト材料の良溶剤と貧溶剤とを混合したものであり、その混合比を調整することにより、パターンを制御することができるという効果がある。

【0126】本発明の第8の半導体装置の製造方法によれば、第7の半導体装置の製造方法において、良溶剤が有機系極性溶剤であり、貧溶剤が水であり、水の添加量を調整することによりパターンを制御することができるという効果がある。

【0127】本発明の第1の半導体装置によれば、上記第1ないし第8のいずれかの半導体装置の製造方法によって製造したもので、高集積化が可能であるという効果\*

\* がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態に用いるマスクパターン図である。

【図2】 本発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図3】 本発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

10 【図4】 本発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図5】 本発明の実施の形態2のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図6】 本発明の実施の形態3のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図7】 本発明の実施例1における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図8】 本発明の実施例2における第1のレジストパターンを示す平面図である。

20 【図9】 本発明の実施例3における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図10】 本発明の実施例4における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図11】 本発明の実施例13～15、21、23における第2のレジストパターンを示す平面図である。

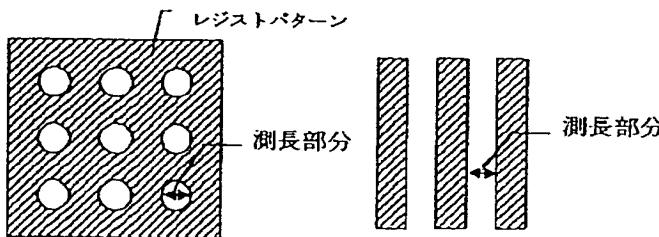
【図12】 本発明の実施例16～20、22における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図13】 本発明の実施例24における第2のレジストパターンを示す平面図である。

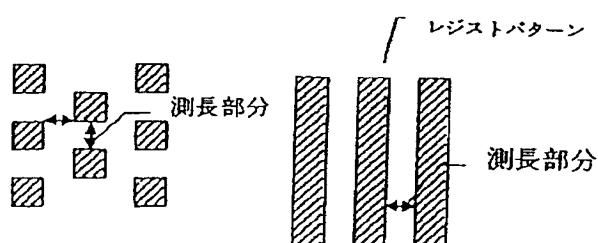
#### 【符号の説明】

- 30 1、11および21 第1のレジスト、1a、11aおよび21a 第1のレジストパターン、2、12および22 第2のレジスト 3 半導体基板 4、14および24 架橋層。

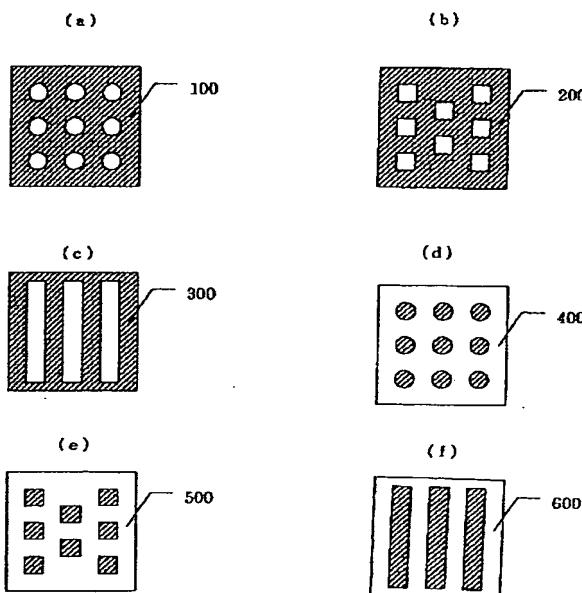
【図11】



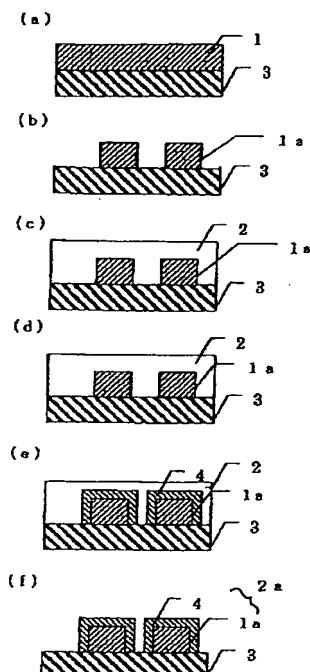
【図13】



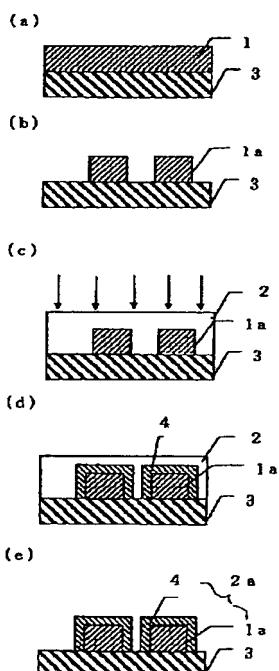
【図1】



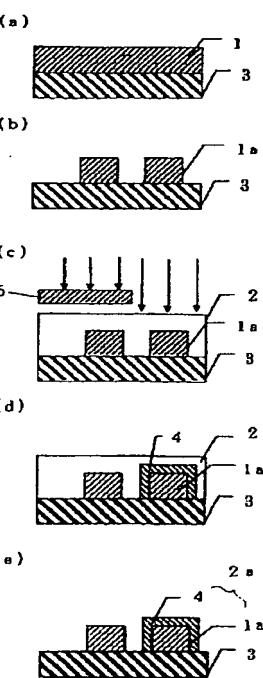
【図2】



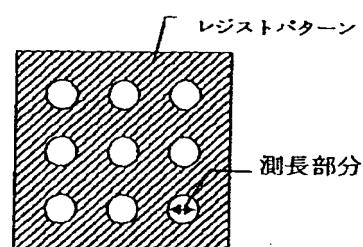
【図3】



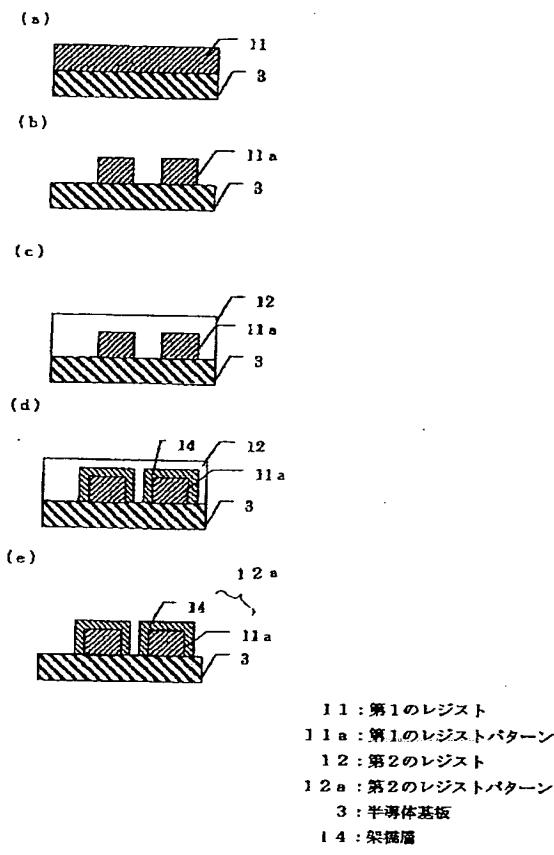
【図4】



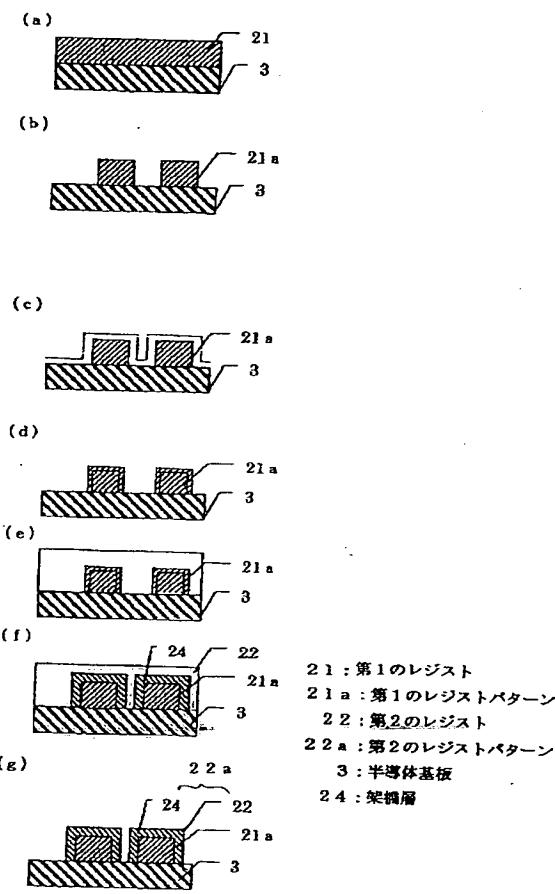
【図12】



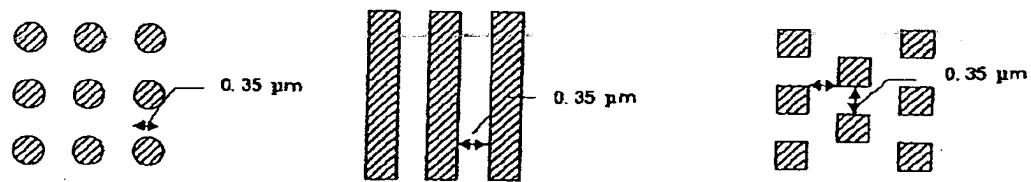
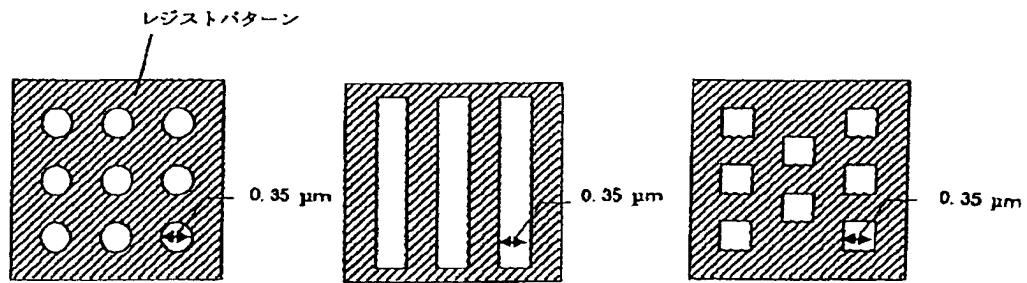
【図5】



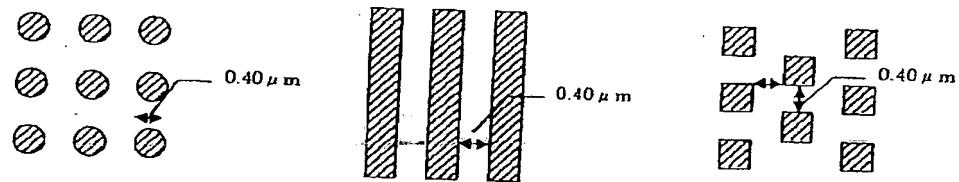
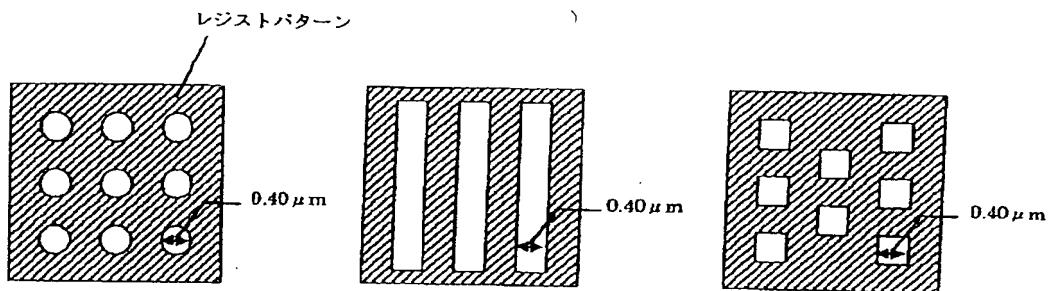
【図6】



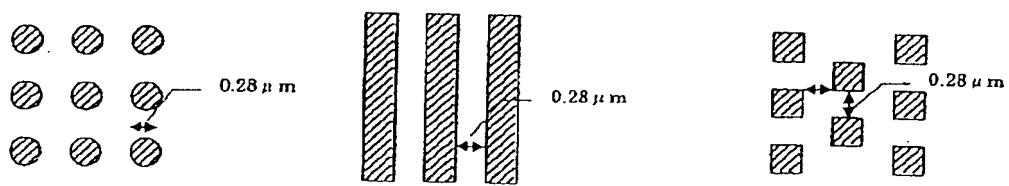
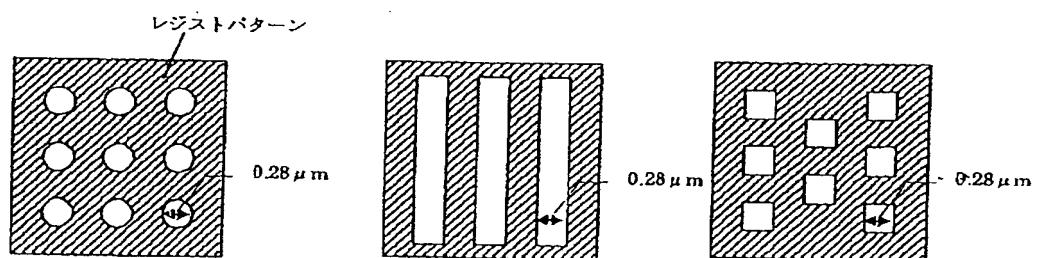
【図7】



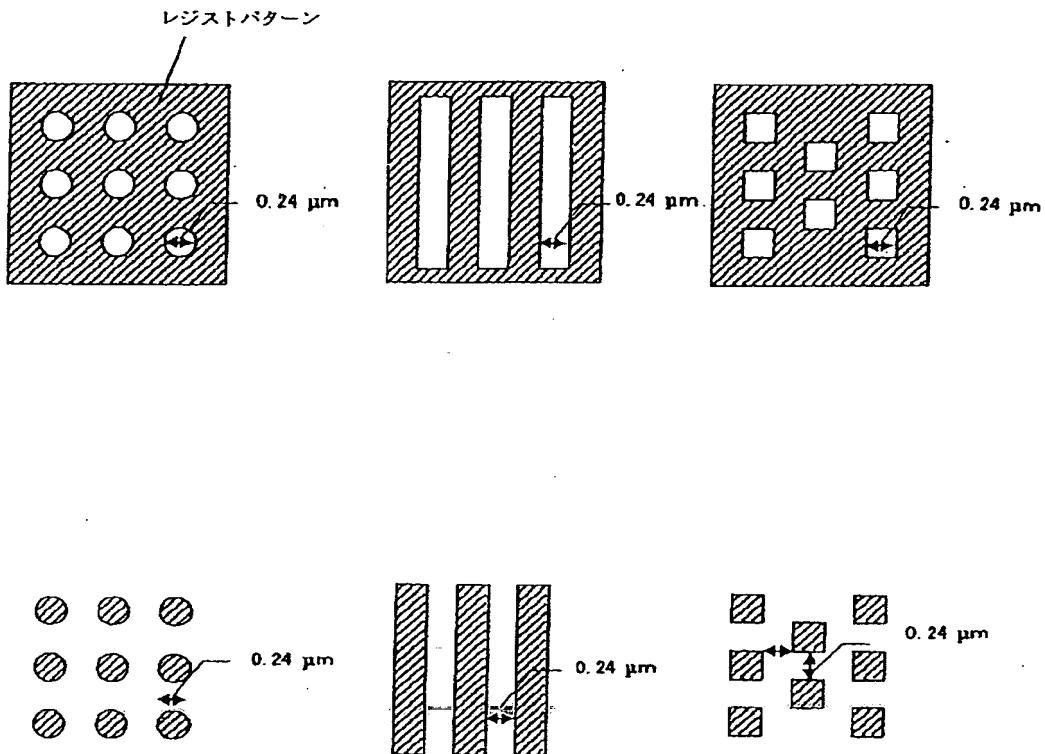
【図8】



【図9】



【図10】




---

フロントページの続き

(72)発明者 片山 圭一

兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミ  
コンダクタシステムエンジニアリング株式  
会社内